Synthese und Circulardichroismus von substituierten 1,2,3,4,4a,9,9a, 10-Octahydroanthracenderivaten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

vorgelegt von

Jürgen Hollweg
aus
Bochum

Bochum 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546503_0019

Synthese und Circulardichroismus von substituierten 1,2,3,4,4a,9,9a, 10 – Octahydroanthracenderivaten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

vorgelegt von

Jürgen Hollweg
aus
Bochum

Bochum 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1973 bis September 1975 am Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Günther Snatzke angefertigt.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Herrn Prof. Dr. Günther Snatzke danke ich herzlich für sein wohlwollendes Interesse, seine fachlichen Hinweise und für seine zahlreichen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung

II. Theoretischer Teil

a. Benzol-Chromophor

b. Anhydrid- und Imid-Chromophor

c. Olefin-Chromophor

d. Halogen-Chromophor

III. Darstellung optisch aktiver, substituierter trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-verbindungen

IV. Formelschema

V. Diskussion der CD-Spektren

VI. Beschreibung der Versuche

VII. CD-Spektren

VIII. Tabellen

a. Drehwerte

b. CD-Werte

IX. Literaturverzeichnis

I. Einleitung

Die Strukturaufklärung von Verbindungen ist ein wichtiges Gebiet in der organischen Chemie. Neben den allgemein benutzten Methoden wie Kernresonanz-(NMR), Infrarot-(IR), Ultraviolett-(UV) und Massenspektroskopie(MS) haben in letzter Zeit die chiroptischen Methoden, nämlich der Circulardichroismus (CD), die optische Rotationsdsipersion (ORD) und die anormale Röntgendispersion (Bijvoet-Methode) sehr an Bedeutung gewonnen. Besonders der CD erlaubt es oft, in sehr einfacher Weise aus dem Vorzeichen der Bande Rückschlüsse auf Konfiguration oder auch Konformation der betrachteten Moleküle zu ziehen. Dies geschieht durch Vergleich der CD-Kurve mit der ähnlicher, bekannter Moleküle oder durch die Aufstellung von Regeln für bestimmte Chromophore, mit denen dann die gesuchte Struktur ermittelt werden kann. Diese Regeln können einerseits durch theoretische Überlegungen und Rechnungen ermittelt werden. Ein anderer Weg besteht darin, daß man in Sektoren, deren Trennflächen durch die Symmetrie und die elektronische Struktur des Chromophors bedingt sind, die Vorzeichen so einträgt, wie sie sich aus dem Experiment ergeben.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, Substanzen aus dem Bereich des Benzol-Chromophors darzustellen, um in den letzten Jahren aufgestellte Regeln bestätigen, erweitern oder widerlegen zu können. Es wurden in 2-, 3- und 9-Stellung substituierte trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracenverbindungen hergestellt, deren Konformation starr ist und deren Spektren Vergleiche mit den bekannten CD-

Kurven der unsubstituierten Verbindung gestatteten. Auf diese Art und Weise konnte der Einfluß der dritten und folgender Sphären auf den gesamten Cotton-Effekt ermittelt werden. Auf dem Syntheseweg ergaben sich dabei Verbindungen mit anderen interessanten Chromophoren, so daß es auch hier die Möglichkeit des Vergleichs mit Spektren bekannter Verbindungen und den daraus ermittelten Regeln gab.

II. Theoretischer Teil

a. Benzol-Chromophor

Benzol mit der Symmetrie D_{6h} zeigt im allgemein zugänglichen Spektralbereich drei Absorptionsbanden. Die Banden werden folgenden Übergängen zugeordnet:

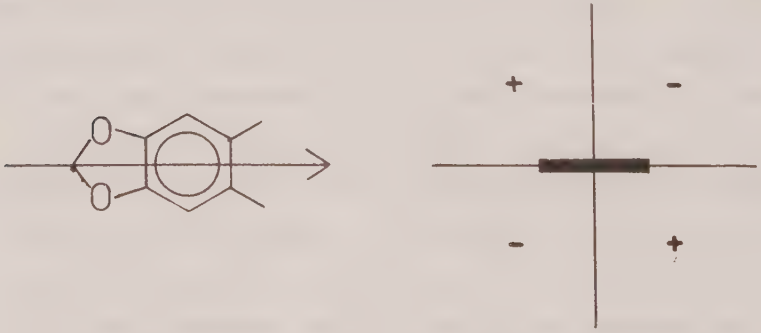
1. 260 nm: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$
2. 210 nm: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$
3. 190 nm: $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{1u}$

Die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen haben natürlich nicht die hohe Symmetrie des Benzols, sondern höchstens C_2-Symmetrie. Trotzdem verwendet man diese Bezeichnungen, zur Vereinfachung oft auch nur die Bezeichnungen für den angeregten Zustand. Oft benutzt man auch die Nomenklatur nach Platt[1] (^1L_b, ^1L_a, ^1B). Substituenten,wie z.B. gesättigte aliphatische Gruppen,werden dabei als schwache Störgruppen betrachtet, was selbstverständlich bei anderen (z.B. $-NO_2$ oder $-NH_2$) nicht mehr möglich ist. In chiraler Umgebung werden diese Banden nun "optisch aktiv" und zeigen einen Cotton-Effekt. Im Gegensatz zur Absorptionsmessung bei der UV-Spektroskopie (ε) mißt man beim Circulardichroismus die unterschiedliche Absorption ($\Delta\varepsilon$) von links und rechts circular polarisiertem Licht innerhalb der Banden. Hierbei ergeben sich Kurven, die von der Stereochemie, das heißt der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome, abhängen. Vergleicht man nun die Kurven von Verbindungen mit Benzol als Chromophor untereinander, so ergeben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten.

Dies führt zu der Aufstellung von Regeln, die das Vorzeichen der experimentell ermittelten Kurve und auch die Größe der Werte mit der Stereochemie des Chromophors und der räumlichen Verteilung der übrigen Atome des Moleküls verbinden.

Schellman[2] erwartet aufgrund theoretischer Überlegungen für die D_{6h}-Symmetrie des Benzols eine Regel mit 24 Sektoren. Betrachtet man in einem Tetralin mit C_2-Symmetrie den Chromophor als o-disubstituiertes Benzol, so ergibt sich C_{2v}-Symmetrie und damit nach Schellman eine Quadrantenregel. Die Regel, die bei ihrer Anwendung auf o-disubstituierte Benzolderivate die besten Resultate liefert, kann also in der Anzahl der Sektoren zwischen einer einfachen Quadrantenregel und der etwas schwer anzuwendenden Regel mit 24 Sektoren liegen.

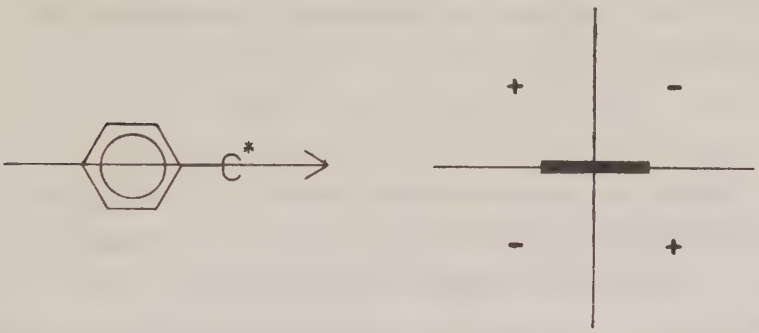
K.Kuriyama und Mitarbeiter[3] schlugen eine Regel mit vier Sektoren vor und prüften sie anhand des Lycorins und verwandter Verbindungen für die $^1B_{2u}$-Bande (Bild 1). Eine andere Quadrantenregel gaben G.G. De Angelis



Quadrantenregel von Kuriyama und Mitarbeitern [3] für $^1B_{2u}$-CD-Bande

Bild 1

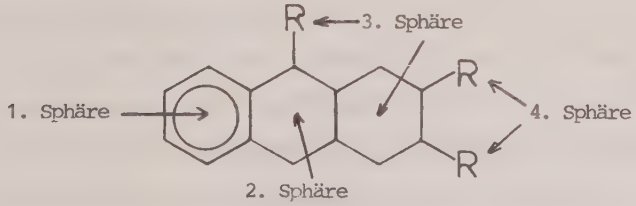
und W.C.Wildman[4] an. Sie benutzten eine andere Projektionsrichtung vom Chiralitätszentrum her, das bei ihren Amaryllidaceae-Alkaloiden ein benzylisches C-Atom ist. Außerdem wenden sie ihre Regel auf die $^1B_{1u}$-Bande an (Bild 2).



Quadrantenregel von De Angelis und Wildman [4] für $^1B_{1u}$-CD-Bande

Bild 2

G.Snatzke und Mitarbeiter[5-8] beschritten einen anderen Weg. Einem allgemeinen Prinzip folgend teilen sie das Molekül in Sphären auf (Bild 3). Der Chromophor ist dann per



Einteilung des Moleküls in Sphären

Bild 3

definitionem die erste Sphäre, der Ring, in den er eingeschlossen ist, die zweite, Substituenten oder ein weiterer Ring, die dritte, und so fort. Für die Größe und das Vorzeichen des CD ist nun diejenige chirale Sphäre hauptsächlich bestimmend, die sich dem Chromophor am nächsten befindet[9]. Durch eine Gleichung ließe sich dies folgendermaßen beschreiben:

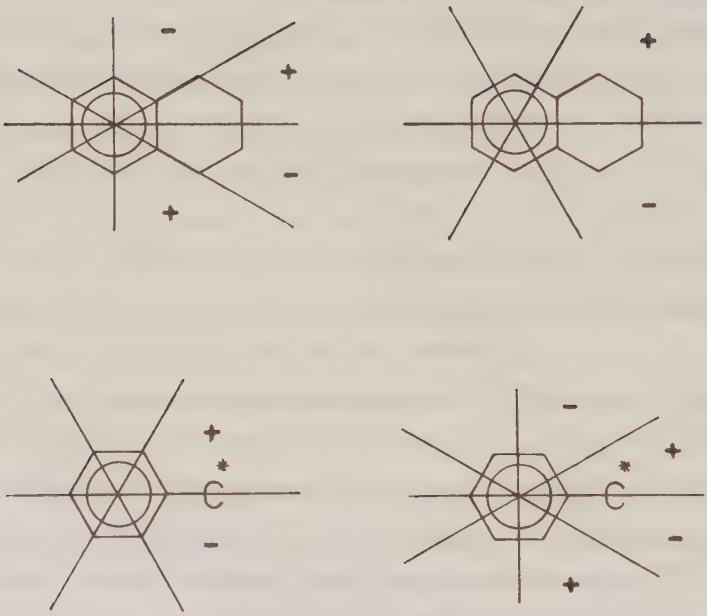
$$R = \sum_i g_i R_i$$

Das heißt, die Rotationsstärke R setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Sphären R_i zusammen, die jedoch durch den Faktor g_i jeweils gewichtet werden. Eine einfache Additivität entsprechend der Gleichung $R = \sum_i R_i$ besteht also nicht. g_j für die nächste chirale Sphäre ist größer als g_{j+1}, dieses wiederum größer als g_{j+2} usw.. Sind z.B. die erste und die zweite Sphäre achiral und die dritte chiral, so ist g_3 groß, d.h. es bestimmt hauptsächlich den CD, g_4 ist dann schon sehr viel kleiner. Wird nun aber g_2 oder sogar g_1 ungleich 0, die zweite oder die erste Sphäre werden chiral, so wird g_3 kleiner. Angewandt auf den Benzol-Chromophor bedeutet das nun folgendes:

Die erste Sphäre, also der Chromophor selbst, kann chiral werden, wenn entweder das σ-Gerüst chiral ist, wie im Hexahelicen, oder achirale Einheiten so verbunden werden, daß ihre Gesamtheit chiral wird, wie z.B. in den Vespirenen oder bestimmten Ru-Komplexen. Nach einer anderen Nomenklatur[10] werden diese Fälle inhärent-dissymmetrisch genannt und zeigen sehr große Werte für $\Delta\varepsilon$.

Moleküle mit achiraler erster aber chiraler zweiter Sphäre sind die Tetraline und Tetrahydroisochinoline. Dabei geben Moleküle mit P-Helizität des Cyclohexen- bzw. Piperidein-Ringes einen positiven, solche mit M-Helizität einen negativen CD in der $^1B_{2u}$-Bande. Zur Festlegung der Helizität blickt man entlang der C_2-Achse des Moleküls und bestimmt, ob die Schraubenwindung des Ringes im Uhrzeigersinn (P) oder entgegengesetzt (M) verläuft. Ein Beispiel dafür ist das (4aR, 9aR)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen[8] mit M-Helizität der zweiten Sphäre, das den erwarteten negativen CD innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande liefert.

Um den CD von Molekülen mit achiraler erster und zweiter Sphäre und chiraler dritter, oder aber gleicher chiraler zweiter und unterschiedlicher dritter Sphäre zu klären, ist eine weitere Regel notwendig. Für den Übergang $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ ergeben sich Knotenflächen, die durch alle Ecken des Benzolrings gehen, dagegen für den Übergang $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$ Knotenflächen, welche die Seiten des Sechsecks schneiden. Nimmt man zu diesen molekülorbital-bedingten Knotenflächen die Ebene des Benzolringes und, wenn nötig, symmetriebedingte Flächen hinzu, so ergeben sich Sektorregeln, wenn man in die enstandenen Sektoren die Vorzeichen so einträgt, wie sie durch Modellverbindungen[8,11] ermittelt worden sind (Bild 4). Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun Verbindungen mit gleicher erster und zweiter Sphäre, wie in den bisher bekannten Modellverbindungen[8,11], aber unterschiedlicher dritter und vierter Sphäre dargestellt werden, um eine weitere Bestätigung dieser Sektorregel zu bilden.

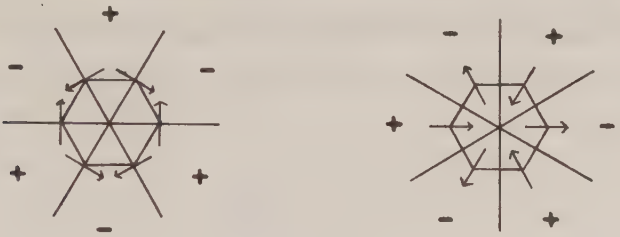


$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$

Sektorregeln für die CD-Beiträge der dritten Sphäre von Snatzke und Mitarbeitern [5-8] für $^1B_{2u}$- und $^1B_{1u}$-Bande (die Vorzeichen dieser Regel gelten in dieser Arbeit immer für die Sektoren oberhalb der Zeichenebene)

Bild 4

Besondere Bedeutung für die Wahl der Vorzeichen kommt dem Substitutionsmuster des Benzolringes zu. Betrachtet man die spektroskopischen Momente $\vec{q}_i$ nach Platt[12] (Bild 5)



$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ $\qquad$ $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$

Spektroskopische Momente nach Platt [12]

Bild 5

oder ihre Erweiterung nach Petruska[13], so ergeben sich durch ihre Anwendung auf die Sektorregel wichtige Erkenntnisse. Als erstes war zunächst ein Modell vorgeschlagen worden, das streng genommen nur auf Benzolderivate mit solchen Substituenten angewandt werden darf, die gleiche spektroskopische Momente besitzen[14,15]. Betrachtet man jedoch Substituenten mit spektroskopischen Momenten, die in Vorzeichen und Größe unterschiedlich sein können, so werden die Verhältnisse erheblich komplizierter und nur durch Rechnungen zu erläutern.

Ein Ansatz dazu ist kürzlich von G.Snatzke und H.Dorcal-Mathelier gemacht worden[16]. Aus $\vec{\mu}_i = a \cdot \vec{q}_i$ für einen einzelnen Substituenten ergibt sich das gesamte elektrische Übergangsmoment $\vec{\mu}$ als Summe der spektroskopischen Momente $\vec{q}_i$ der Substituenten multipliziert mit einem konst.

Faktor: $\vec{\mu} = \sum_i a \cdot \vec{q}_i$. Drei Annahmen führen zu einer Formel für das induzierte magnetische Übergangsmoment $\vec{m}_{ind}$:

1.) $|\vec{m}_{ind}| \sim |\vec{\mu}|$ das ergibt $|\vec{m}_{i_{ind}}| = c_i \, |\vec{q}_i|$

2.) Die Vorzeichen von c_i wechseln regelmäßig (Bild 6)

Bild 6

3.) c_i wird mit der Entfernung des Chiralitätselements vom Chromophor kleiner

Daraus folgt dann für das gesamte induzierte magn. Übergangsmoment:

$$\vec{m}_{ind} = c^* \cdot \vec{q}^* \pm \sum_i c_i \, \vec{q}_i$$

Man unterscheidet dabei die Beiträge chiraler ($c^* \, \vec{q}^*$) und achiraler ($c_i \, \vec{q}_i$) Substituenten. Das jeweilige Vorzeichen erhält man durch die Stellung der Substituenten (siehe Bild 6). Da die Rotationsstärke gegeben ist durch $R = \mu \, m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$ läßt sich der CD vorhersagen durch Rechnung und Einsetzen der bei Platt[12] und Petruska[13] tabellierten Werte für $\vec{q}_i$.

b.) Anhydrid- und Imid-Chromophor

Bisher war bekannt, daß Fünfringanhydride im CD ein Couplet für den $n \longrightarrow \overline{\pi}^{*}$-Übergang zeigen[8,17]. Man erhält ein Couplet, das heißt ein Auftreten von zwei aufeinanderfolgenden gleichstarken Cotton-Effekten mit entgegengesetztem Vorzeichen[18], z.B. wenn Übergänge aus einem zweifach entarteten Grundzustand in denselben angeregten Zustand erfolgen. Die Kuhn'sche Summenregel bedingt dann eine solche Bande mit Vorzeichenwechsel. Man spricht von einem positiven Couplet, wenn der längerwellige Teil ein positives Vorzeichen besitzt[18].

Man könnte nun davon ausgehen, daß Chromophore mit zwei fast koplanaren Carboxylgruppen, wie sie in Anhydriden und Imiden vorliegen, den gleichen CD ergeben. Dies scheint durch Vergleich der beiden Sechsringverbindungen (Bild 7) bestätigt[19]. Um so erstaunlicher ist es,

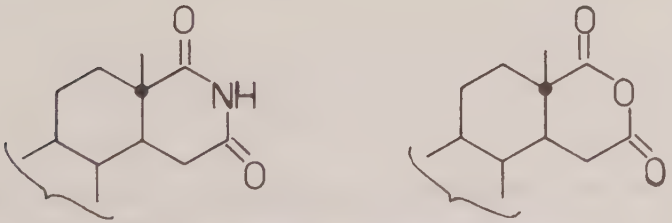


Bild 7

daß entsprechende Fünfringverbindungen (Bild 8) unter-

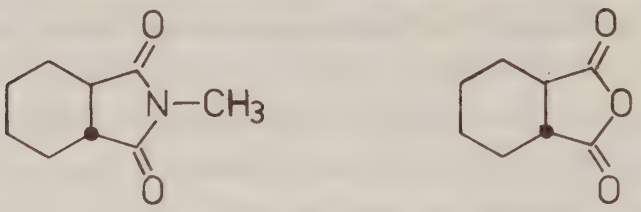


Bild 8

schiedlichen CD zeigen (siehe auch Lit.[20]). Ein Fünfring-anhydrid mit S-Konfiguration und positivem Torsionswinkel (Bild 9) ergibt im CD ein positives Couplet. Dagegen erhält

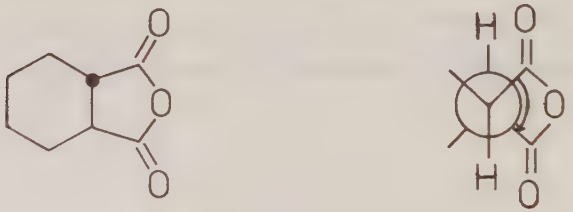
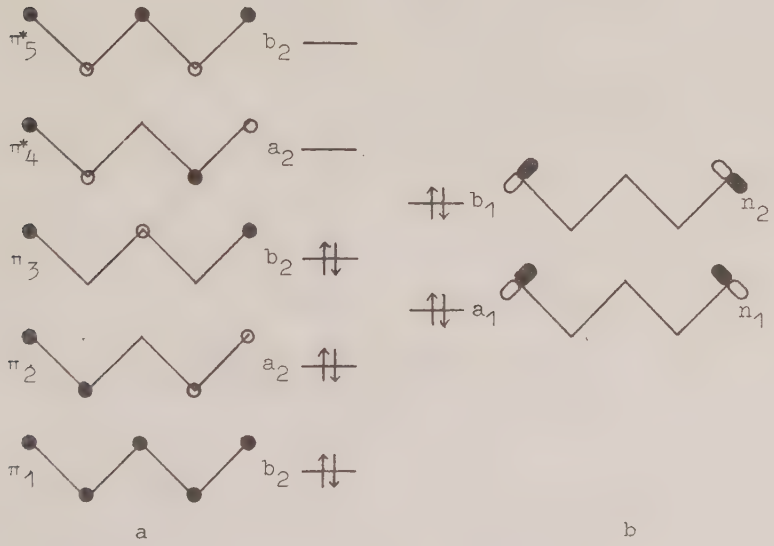


Bild 9

man für das entsprechende Methylimid drei negative Banden mit Feinstruktur und gleichem Vorzeichen[20]. Eine Möglichkeit der Erklärung für diese Ergebnisse ist die folgende:

Man nimmt an, daß die Gruppierung jeweils fast koplanar ist, denn bei starker Abweichung von der Koplanarität läge eine Chiralität der ersten Sphäre vor, was zu sehr großen Cotton-Effekten führen müßte. Es liegt lokal

C_{2v}-Symmetrie vor. Bild 10 zeigt die Charakterentafel dafür mit der Angabe, zu welcher irreduziblen Darstellung die Komponenten des elektrischen Übergangsmoments $\vec{\mu}$ und des magnetischen Übergangsmoments $\vec{m}$ gehören. Außerdem ist eine Darstellung Γ_{AO} für die fünf Orbitale angegeben, die noch reduziert werden kann. Durch Rechnung oder nach einfachen Regeln[21] können nun aus den fünf p-Orbitalen fünf Molekülorbitale konstruiert werden (Bild 11a), die mit sechs



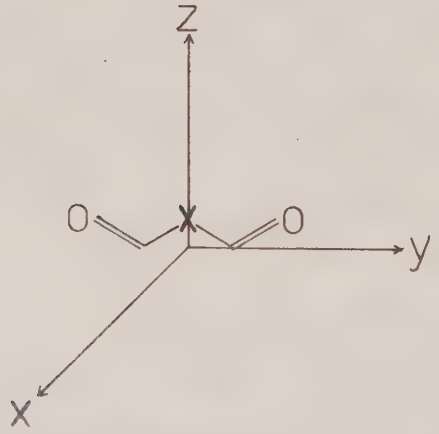
MO-Schema von Anhydrid/Imid

Bild 11

Elektronen besetzt sind. Die Kombination der beiden n-Orbitale der Carbonyl-Sauerstoffatome, die andere Symmetrie besitzen als die π-Orbitale, erfolgt untereinander und

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	$\vec{\mu}$	$\vec{m}$
A_1	+1	+1	+1	+1	z	
A_2	+1	+1	-1	-1		z
B_1	+1	-1	+1	-1	x	y
B_2	+1	-1	-1	+1	y	x
Γ_{AO}	+5	-1	+1	-5		

$\Gamma_{AO} = 2A_2 + 3B_2$



Charakterentafel C_{2v} für Anhydrid/Imid

Bild 10

liefert zwei weitere Molekülorbitale (Bild 11b), die mit vier Elektronen besetzt sind. Diese bildhafte Konstruktion sagt jedoch nichts über den Energiegehalt oder die energetische Lage der Orbitale zueinander aus. Aus dem UV-Spektrum des Fünfring-anhydrids kann jedoch entnommen werden, daß die Anregung aus den zwei durch Kombination entstandenen n-Orbitalen mit geringer Aufspaltung in das niedrigste unbesetzte π^*-Orbital erfolgt (Bild 12), wobei sich der eine

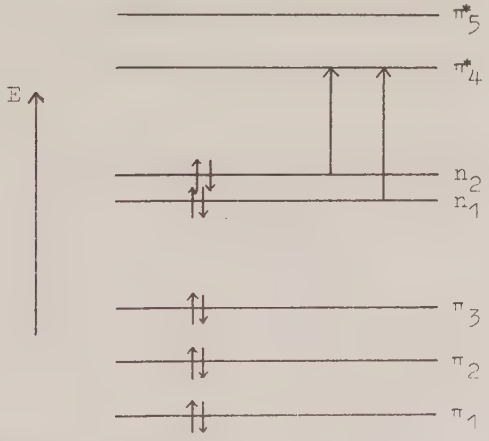


Bild 12

Übergang nach A_2 transformiert, also elektrisch verboten ist. Der andere Übergang transformiert sich nach B_2, ist also elektrisch erlaubt, wird aber wegen der geringen Überlappung zwischen den beteiligten Orbitalen (n, π_4^*) keinen großen ε-Wert aufweisen.

Das Spektrum des Fünfring-imids läßt nun folgende Deutung zu. Die energetische Lage der einzelnen

Orbitale geht aus diesen einfachen Betrachtungen nicht hervor, sondern ist nur durch Rechnung zu erhalten. Eine große Aufspaltung der beiden n-Orbitale kann daher zu einer vollkommen anderen Situation führen (Bild 13). Die Übergänge

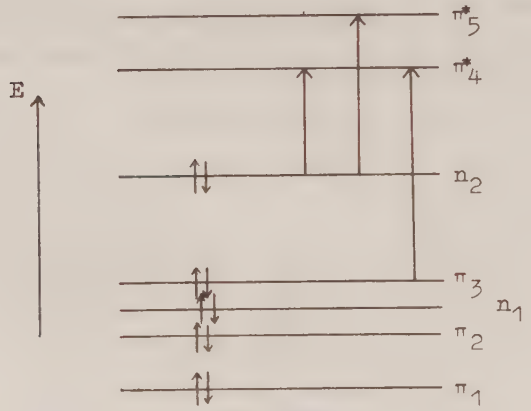


Bild 13

können nun aus dem n_2- und dem π_3-Orbital in die beiden antibindenden Orbitale π^*_4 und π^*_5 auftreten (Bild 13). Die Anregung der n-Elektronen erfolgt dann nur aus einem einzigen n-Orbital in zwei von fünf zusammengehörenden π-Orbitalen; ein Couplet ist hier also nicht zu erwarten (s.o.). Der Übergang $\pi_3 \rightarrow \pi^*_4$ transformiert sich nach B_1, ist also elektrisch erlaubt, und die Bande um 205 nm zeigt einen großen Wert für ε .

Dies ist jedoch nur eine hypothetische Erklärung, die aber nicht das Problem löst, da eine Begründung für die unterschiedliche Aufspaltung der Orbitale fehlt. Andererseits könnte nämlich für Imide und Anhydride ein entgegengesetztes Vorzeichen im CD gelten, wie es O.E. Weigang für Lactame und Lactone vorhersagt und findet[22].

Nach allerneusten Ergebnissen[23] scheint nun der Fall des Fünfring-imids die Regel und nur das Couplet des Fünfringanhydrids die Ausnahme zu sein.

c. Olefin Chromophor

Die UV-Spektren von mono-Olefinen zeigen eine Absorptionsbande unterhalb 200 nm, die einem $\pi \longrightarrow \pi^*$ Übergang zugeschrieben wird. An seiner langwelligen Flanke soll noch eine $\pi \longrightarrow 3S$-Rydberg-Bande liegen[24,25]. Es existieren in der Literatur mehrere Regeln, um die Struktur mit dem Vorzeichen des CD zu verbinden.

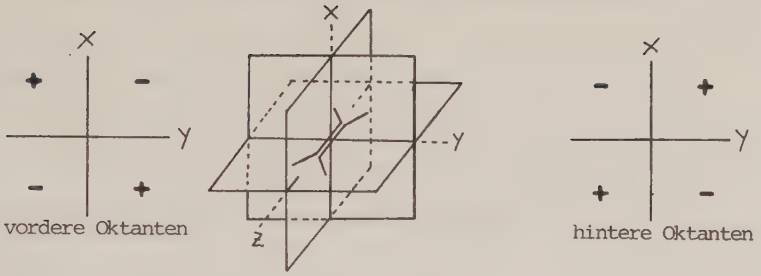
Yogev und Mitarbeiter[26] verbanden aufgrund von ORD-Messungen das Vorzeichen des Cotton-Effekts mit der Stellung der allylischen quasi-axialen Substituenten (Bild 14)

Regel für Olefine nach Yogev und Mitarbeitern[26]

Bild 14

und geben somit eine Regel für die chirale erste Sphäre an.

Ähnlich wie bei den schon erwähnten Sektorregeln für den Beitrag der dritten und folgender Sphären beim Benzol ist von Scott und Wrixon[27] mit Hilfe molekülorbital- und symmetrie-bedingter Knotenflächen eine Oktantenregel vorgeschlagen worden (Bild 15). Sie nehmen dabei an,



Oktantenregel für Olefine nach Scott und Wrixon[27]

Bild 15

daß es sich bei der Bande unterhalb 200 nm um einen $\pi_x \longrightarrow \pi_x^*$ Übergang handelt. Allerdings gibt es viele Ausnahmen zu dieser Regel, die vielleicht auf Beiträge von $\pi_x \longrightarrow \pi_y^*$ Rydberg oder evtl. $\sigma \longrightarrow \pi^*$ Übergängen mit entgegengesetztem Vorzeichen zurückzuführen sind. Diese müßten dann auch in der Gegend um 200 nm auftreten und könnten den Effekt des $\pi_x \longrightarrow \pi_x^*$-Übergangs überlagern.

Für die in dieser Arbeit dargestellten Cyclohexenverbindungen sagen beide Regeln dasselbe Vorzeichen voraus. Durch die Lage der allylischen quasi-axialen Substituenten, die noch zur ersten Sphäre gerechnet werden können, wird nämlich die Helizität des Ringes und damit die zweite Sphäre festgelegt. Wie man an Modellen leicht sehen kann, ergibt die Sektorenregel von Scott und Wrixon[27] dasselbe Vorzeichen, wie die Regel von Yogev[26] für die erste Sphäre. Dabei muß man beachten, daß eine Sektorregel, die eigentlich nur den

Beitrag der dritten Sphäre beschreiben kann, auf die zweite Sphäre (siehe Bild 3) angewandt wird.

d. Halogen-Chromophor

Optisch aktive Halogenalkane zeigen Cotton-Effekte, die einem $n \rightarrow \sigma^*$ Übergang zugeordnet werden. Eventuell findet hierbei auch eine Prädissoziation des Moleküls statt, wie sie für die Halogenmoleküle und Alkyljodide in der Gasphase gefunden worden ist[28]. Die Lage der Maxima ist je nach Halogen unterschiedlich. So besitzen 2-Jodalkane ihr CD-Maximum bei 250 nm, Bromverbindungen bei ungefähr 205 nm und Chlorverbindungen unter 190 nm. Chaudri und Mitarbeiter[29] haben verschiedene sekundäre Halogenalkane vermessen und ordnen Verbindungen mit R-Konfiguration einen negativen, solchen mit S-Konfiguration einen positiven Cotton-Effekt zu. Sie betonen aber gleichzeitig, daß nur Verbindungen ohne einen anderen Chromophor vorlagen.

Diese Chiralitätsregel entspricht einer Planarregel. Nach Ruchs Überlegungen[30] ist eine Sektorregel nur dann möglich, wenn n-o = 1 gilt.Hierbei ist die Chiralitätsordnung o definiert als die maximale Anzahl gleicher Liganden in chiralen Molekülen mit achiralem Gerüst und n als die Anzahl der Liganden im gleichen Transitivitäts-bereich[30]. Zum gleichen Transitivitätsbereich gehören die-jenigen Ligandenplätze, die durch Symmetrieoperationen des Gerüsts ineinander überführt werden können. Für sekundäre Halogenide ist n = 2 und o = 1 und somit kann eine solche Regel bestehen. Der Chromophor zeigt lokal C_s-Symmetrie, was nach Schellman[2] zu einer Planarregel führt (Bild 16).

Planarregel für sekundäre Bromide

Bild 16

Die abgebildete Verbindung besitzt S-Konfiguration und ergibt nach Chaudri[29] einen positiven CD. Somit muß das Vorzeichen für den rechten Sektor, der den "größeren" Rest L enthält, positiv und für den linken negativ sein (Bild 16).

III. Darstellung optisch aktiver substituierter trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracenverbindungen

Um in 2,3- und/oder 9-Stellung substituierte trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-Derivate zu erhalten, wurde das 1,4,4a,9,9a,10-trans-Hexahydroanthracen-(9)-on und das 1,4,4a,9,9a,10-trans-Hexahydroanthracen in optisch aktiver Form dargestellt. Dazu benutzte ich den Syntheseweg, den ich in meiner Diplomarbeit mit optisch inaktivem Material erprobt hatte[31].

Die Racematspaltung der Dicarbonsäure (±)1 (siehe Formelschema) erfolgte mit Chinin und Cinchonin[32,33], mit denen jeweils ein Enantiomeres ein im gewählten Lösungsmittel schwerer lösliches Diastereomeres bildet. Die Bedingungen, unter denen in den erwähnten Literaturstellen[32,33] gearbeitet worden ist, wurden jedoch nicht übernommen, sondern zum Teil stark modifiziert. Die Bildung und Kristallisation des ersten Diastereomeren mit Chinin, wie von Walborsky beschrieben[33], erwies sich als sehr abhängig vom Wassergehalt des verwendeten Methanols. Außerdem ergab das dort vorgeschlagene molare Verhältnis von Chinin: Dicarbonsäure = 1:2 eine sehr schlechte Trennung und hätte daher ein oftmaliges Umkristallisieren des Diastereomeren notwendig gemacht. Deshalb wurde auf die schon 1908 von G.Abati und C. de Horatis beschriebene Methode[32] zurückgegriffen. Als Lösungsmittel wird 96%iges Äthanol benutzt. Da das dort angewandte molare Verhältnis von Chinin: Dicarbonsäure = 2:1 wegen des hohen Preises von Chinin sehr kostspielig gewesen wäre, wurde nur ein molares Verhältnis von 1:1 genommen. Dieses

liefert nicht wesentlich schlechtere Ergebnisse nach der ersten Auskristallisation, als bei der Verwendung der doppelten Menge Chinin. Die optische Reinheit ist jedoch schon ohne Umkristallisieren bedeutend höher als bei der Anwendung eines molaren Verhältnisses von Chinin: Dicarbonsäure = 1:2. Bei Vorversuchen wurden unter gleichen Bedingungen jeweils Chinin und Dicarbonsäure in den drei Verhältnissen in heißem Lösungsmittel zusammengegeben und 24 Std. zur Kristallisation stehengelassen. Das auskristallisierte Diastereomere wurde jeweils zersetzt und die optische Reinheit der gewonnenen Dicarbonsäure bestimmt. Es ergibt sich bei steigendem Chiningehalt steigende optische Reinheit, nämlich 4%, 33% und 50%.

Da das insgesamt eingesetzte Chinin sehr teuer war, wurden mehrere Versuche zur Rückgewinnung unternommen. Eine Neutralisierung der chininhaltigen, schwefelsauren wässrigen Lösung mit Natriumcarbonat ergab nach dem Aufarbeiten nicht Chinin, sondern eine noch sulfathaltige Substanz, die nach ihrem Schmelzpunkt Chininmonosulfat sein konnte. Deshalb wurde mit Bariumhydroxid neutralisiert und ein großer Teil des Chinins zurückgewonnen.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit der Dicarbonsäure mit Hilfe von optisch aktivem Verschiebungsreagenz in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde aus (+)1 der Dimethylester (+)4 und aus dem Racemat (±)1 der racemische Ester (±)4 dargestellt, da ein scharfes, gut sichtbares NMR-Signal benötigt wurde. Beim Racemat wurde die Verschiebung und Aufspaltung des Methylester-Signals mit dem optisch aktiven

Shift-Reagenz $Eu(TFC)_3$ beobachtet und ausgewertet. Für den aufgetrennten Diester (+)4 ergab sich keine Aufspaltung und damit innerhalb der Ungenauigkeit der Methode 100% optische Reinheit. Dieses Ergebnis lieferte auch der Vergleich der experimentell gefundenen spezifischen Drehwerte mit den publizierten Werten[33]. Außerdem wurde die Dicarbonsäure (-)1 zu ihrem gesättigten Analogen (-)2 hydriert, wobei die spezifischen Drehwerte mit den publizierten Daten[8] übereinstimmten, um zu sichern, daß die CD-Kurven von Verbindungen mit derselben optischen Reinheit verglichen wurden. Es ist noch einmal zu erwähnen, daß (+)1 und (+)2 S-Konfiguration und (-)1 R-Konfiguration haben[8,33]. Das Diol (-)27 wurde aus dem Dimethylester (-)4 durch Reduktion mit Lithiumalanat erhalten[33]. NMR- und Massenspektrum bestätigen die Konstitution der Verbindung.

Das Anhydrid (+)5 wird aus der Dicarbonsäure (+)1 durch Erhitzen mit Acetylchlorid dargestellt. Hiervon leiten sich nun mehrere Verbindungen ab. Der Monomethylester (+)3 wurde durch Umsetzung mit Natriummethylat in absolutem Methanol gebildet. Die Amide und Imide (-)6, (-)7, (-)8 und (-)9 wurden ausgehend vom anderen Enantiomeren (-)5 dargestellt. Die Monoamide (-)6 und (-)8 wurden durch Zugabe des jeweiligen Amins bei 0° bzw. 20° C gebildet, während die cyclischen Fünfringimide (-)7 und (-)9 hieraus durch Wasserentzug mittels Acetylchlorid erhalten werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte analog zu dem für die gesättigten Produkte beschriebenen Weg[34,35].

Die Verbindungen (+)10, (+)11, (+)12, (+)13, (+)14, (-)15 und (-)16 wurden so, wie in meiner Diplomarbeit mit racemischem Material beschrieben[31], ausgehend vom Anhydrid mit S-Konfiguration (+)5 dargestellt. Die ersten fünf Verbindungen wurden ausgehend vom enantiomeren Anhydrid (-)5 ebenfalls synthetisiert. Es ist zu bemerken, daß die gegenüber dem Racemat meist niedrigeren Schmelzpunkte der optisch aktiven Substanzen eine Kristallisation oft erschwerten oder sogar verhinderten.

Die Produkte (+)17 und (-)18 wurden aus dem (-)-(4aS,9aR)-trans-1,4,4a,9,9a,10-Hexahydroanthracen-9-on (-)14 dargestellt, also aus dem Keton in der Reihe ausgehend vom Anhydrid mit R-Konfiguration. Aus (-)14 wurde durch Reduktion mit Lithiumalanat wie beim gesättigten Analogen[11] der benzylische Alkohol (+)17 erhalten, der durch Umsetzung mit elementarem Brom in Methylenchlorid zu (-)18 bromiert werden konnte. Aus der Aufspaltung des Signals bei 4,5 ppm von etwa 8 Hz im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde entnommen, daß das entsprechende Proton an C-9 pseudoaxial steht. Es koppelt nämlich mit dem axialen Proton an C-9a. Der Winkel von ungefähr 180° zwischen beiden läßt nach der Karplus-Gleichung eine Aufspaltung in dieser Größenordnung erwarten. Die OH-Gruppe befindet sich daher in pseudoäquatorialer Stellung.

Alle weiteren 2,3 substituierten trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracenverbindungen wurden aus (-)15 hergestellt, also der Verbindung, die man in der Reihe ausgehend vom Anhydrid mit S-Konfiguration erhält. Die

Bromierung zu (+)19 erfolgte wiederum mit elementarem Brom in Methylenchlorid. Die Bromanlagerung erfolgte in die trans-diaxiale Stellung, wie aus der nicht sichtbaren Aufspaltung des Signals bei 4,6 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum zu sehen ist. Die beiden Protonen an C-2 und C-3 müssen sich also in äquatorialer Stellung befinden und bilden mit den benachbarten Protonen an C-1 und C-4 Winkel von ungefähr 60°. Nach der Karplus-Gleichung ergibt dies Kopplungskonstanten von nur 2-5 Hz. Mit ätherischer Perbenzoesäurelösung bildete (-)15 das Epoxid (-)20, das mit Lithiumalanat zum Alkohol (-)21 umgesetzt werden konnte. Dabei erfolgte die Öffnung des Epoxidringes wie erwartet und ergab die OH-Gruppe in axialer Stellung. Das Signal bei 4,1 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte keine Aufspaltung, wie es ein axiales Proton nach der Karplus-Gleichung hätte erwarten lassen.Die Verseifung von (-)16 zu (-)21 gelang nicht. Mit schwächeren Basen und in der Kälte erfolgte keine Reaktion, während mit stärkeren Basen bei erhöhter Temperatur kein Austausch des Cl durch OH sondern Dehydrohalogenierung stattfand. Mit Acetylchlorid kann der Alkohol (-)21 zu (-)22 acetyliert werden.

Das Diol (-)23 wurde durch die von Fieser beschriebene Methode[36] hergestellt. Hierbei konnte ein weiteres Diol isoliert werden, dessen genaue Stereochemie noch zu klären ist, das jedoch keinen CD ergab. Um weitere Informationen über die Struktur dieser beiden Diole und des im folgenden beschriebenen cis-Diols zu erhalten, wurden ihre ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen. Das trans-diaxiale Diol (-)23 enthält eine C_2-Achse, die der Längsachse des Moleküls

entspricht, so daß sich jeweils zwei Kohlenstoffatome entsprechen. Demgemäß findet man drei Peaks für die Atompaare C-1, C-4; C-4a, C-9a und C-9, C-10. Die Atome C-2 und C-3 mit den Hydroxylgruppen ergeben eine Linie bei 70,3 ppm, während die Benzol-Kohlenstoffatome wiederum drei Peaks zeigen für die Atompaare C-5a, C-8a; C-5, C-8 und C-6, C-7. Für das cis-Diol (-)25 ohne die C_2-Achse ergeben sich fünf Peaks für die Kohlenstoffatome C-1, C-4, C-4a, C-9, C-9a und C-10 wobei ein Signal doppelte Intensität besitzt, also offensichtlich zwei Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Die Atome C-2 und C-3 zeigen zwei Peaks bei 70,0 ppm und 71,1 ppm, während die Benzol-Kohlenstoffatome wiederum nur drei Linien ergeben. Man sieht, daß einer der beiden Peaks der Atome C-2 und C-3, und zwar derjenige bei höherem Feld, etwa die gleiche chemische Verschiebung aufweist, wie der entsprechende Peak des trans-Diols (-)23. Da bei Cyclohexanolen bekannt ist, daß bei äquatorialer Stellung der Hydroxylgruppe die Linie des Kohlenstoffatoms, das den Substituenten trägt, zu tieferem Feld verschoben wird als bei axialer Stellung[37], ergab sich hierdurch für das trans-Diol die diaxiale Struktur. Weitere Beweise sind die fehlende Aufspaltung des entsprechenden Signals der Protonen an C-2 und C-3 im ^{1}H-NMR-Spektrum ($\nearrow 60^{\circ}$) und das Auftreten von nur einer Bande bei der OH-Bestimmung im IR. Die Struktur des Nebenprodukts ist noch ungeklärt. Es besitzt anscheinend ein anderes Substitutionsmuster. Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt es für jedes Kohlenstoffatom, jetzt auch für die aromatischen, ein unterschiedliches Signal.

Das cis-Diol (-)25 wird durch die Reaktion von (-)15 mit Osmiumtetroxid in Äther dargestellt.[38] Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration des Diols ergab sich wie schon vorher beim Epoxid (-)20 ein interessanter Fall. Betrachtet man diese Moleküle von der "oberen Seite" (Bild 17), so erhält man nach Cahn, Ingold und Prelog für

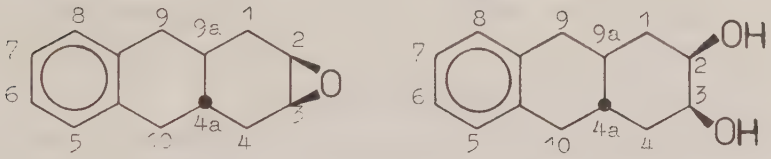


Bild 17

die Atome 2 und 3 die Bezeichnung 2R und 3S. Betrachtet man sie aber von der "unteren Seite", oder dreht man sie einfach um 180° (Bild 18), so ergibt sich die Bezeichnung

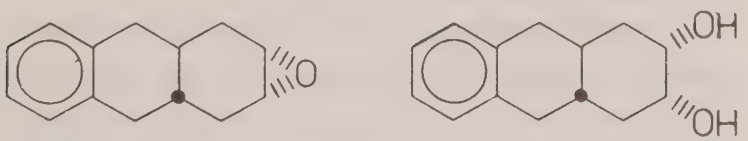


Bild 18

2S und 3R. Hier liegt der interessante Fall vor, daß ein chirales Molekül, dessen Chiralität durch die beiden Chiralitätszentren 4a und 9a bedingt ist, in einem anderen Teil (C-2, C-3) ähnlich einer meso-Form vorliegt. Ein Vergleich dazu ist ein Weinsäureester mit einem optisch aktiven Alkohol (Bild 19). Obwohl der Weinsäureteil meso-

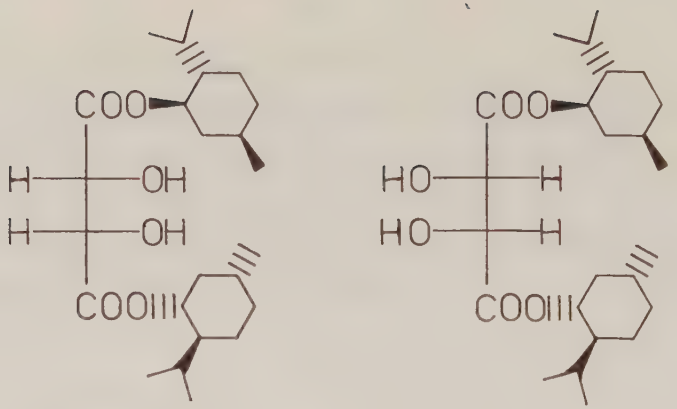


Bild 19

Konfiguration hat, ist die Verbindung durch die Alkoholkomponente des Esters optisch aktiv. Der Fall der cis-2,3-substituierten Octahydroanthracenderivate ist ein Bezifferungsproblem. Nach der Beilstein Konvention muß diejenige Projektionsformel verwandt werden, die dem niedrigst bezifferten Substituenten cis-Konfiguration (genauer: das c-Symbol) verleiht. Die Formelbilder (Bild 17) führen zum richtigen Ergebnis, da die OH-Gruppen cis-ständig zum Bezugssubstituenten (H an C-4a) stehen. Der korrekte Name nach der Nomenklatur des Beilstein-Instituts ist also: (4aS)-(4ar, 9at)-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-2c, 3c-diol.

Bei der Bezifferung des Weinsäurediesters verfährt die Beilstein-Redaktion nach einer ähnlichen Vorschrift: das niedrigst bezifferte Chiralitätszentrum soll R-Konfiguration haben*. In dieser Arbeit werden

-*Herrn Dr. O.Weißbach, Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, danke ich für seine Hilfe bei der Lösung dieses Problems.

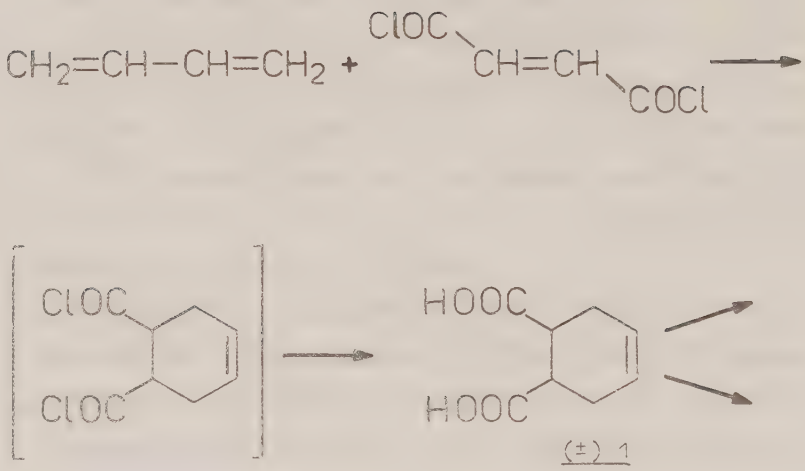
die Chiralitätszentren einzeln nach der R/S-Nomenklatur bestimmt. Das Diol erhält die Bezeichnung (-)-(2R, 3S, 4aS, 9aS)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-2,3-diol, obwohl eine Verwendung dieser Bezeichnungsweise bei einer meso-Form problematisch ist. Um bei einigen Substanzen weitere Vergleiche zu ermöglichen, wurde eine ß,γ -ungesättigte Carbonsäure, die Pyrochinovasäure[39] 28 (Vergleich mit Cyclohexendicarbonsäure) und Dibromcholesterin[40] 29 (Dibromchromophor) nach bekannten Vorschriften dargestellt.

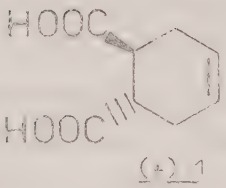
Bei allen Substanzen, mit Ausnahme des noch fraglichen Diols, bestätigten die ^{1}H-Kernresonanz-, Infrarot-, Ultraviolett- und Massenspektren, bei einigen zusätzlich noch die ^{13}C-Kernresonanzspektren,die erwarteten Konstitutionen. Es ist deshalb nicht bei jeder Substanz auf jedes einzelne Spektrum eingegangen worden, um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen.

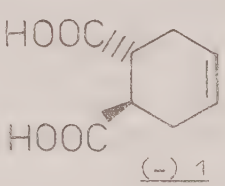
Die Massenspektren der Octahydroanthracenderivate zeigen alle den berechneten Molekülionenpeak. Die Abspaltung der Substituenten ist sichtbar($[m-H_2O]^+$ bei Alkoholen, $[m-HAc]^+$ bei den acetylierten Alkoholen, $[m-HCl]^+$ bei der chlorierten Verbindung usw.). Weiterhin zeigen alle Spektren die Bruchstücke des Octahydroanthracengerüsts nämlich 142, 129, 104, 91 und 77. Die Isotopen-Peaks lagen jeweils im erwarteten Verhältnis nebeneinander vor.*

-*Herrn Dr. H. Duddeck danke ich für die Aufnahme der ^{13}C-NMR-Spektren, Herrn Dr. D. Müller für die Anfertigung der Massenspektren und Herrn Dr. G. Tóth für seine Hilfe bei der Bestimmung der optischen Reinheit mittels optisch aktivem Verschiebungsreagenz.

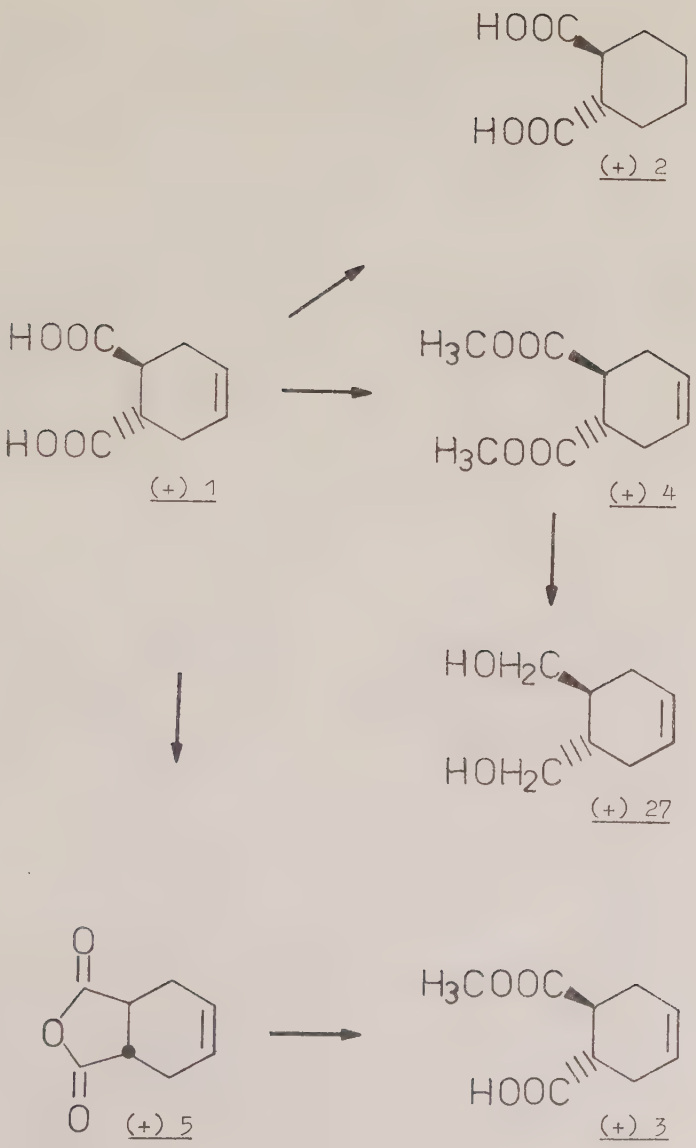
IV. Formelschema



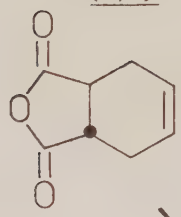


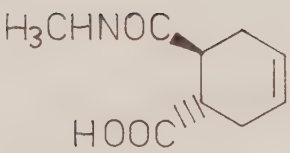


Die folgenden Verbindungen werden nur ausgehend von (+)1 gezeichnet, auch wenn sie ausgehend vom anderen Enantiomeren (-)1 dargestellt worden sind.

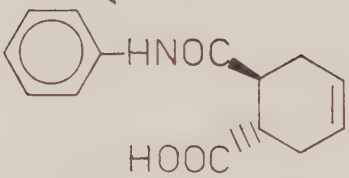

HOOC
HOOC
(+) 2
HOOC
HOOC
(+) 1
H3COOC
H3COOC
(+) 4
HOH2C
HOH2C
(+) 27
O
O
O
(+) 5
H3COOC
HOOC
(+) 3

(+) 5

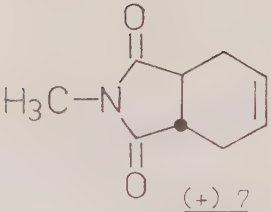




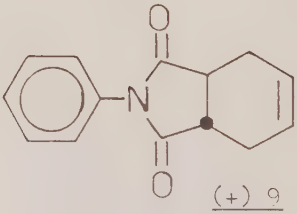
(+) 6



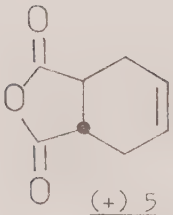
(+) 8



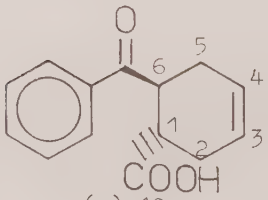
(+) 7



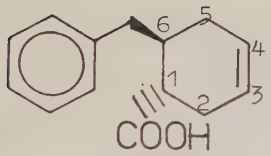
(+) 9



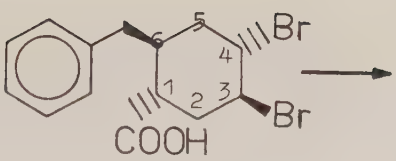
(+) 5



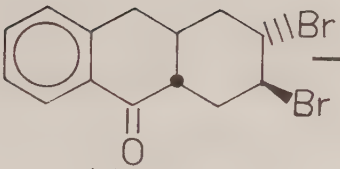
(+) 10



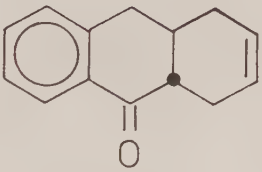
(+) 11



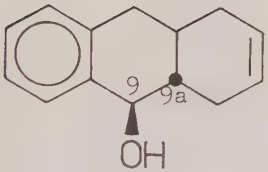
(+) 12



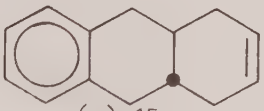
(+) 13



(+) 14

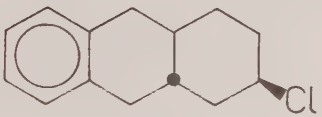


(-) 17

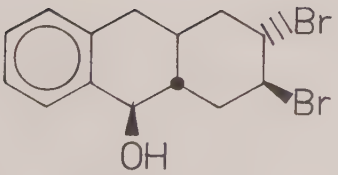


(-) 15

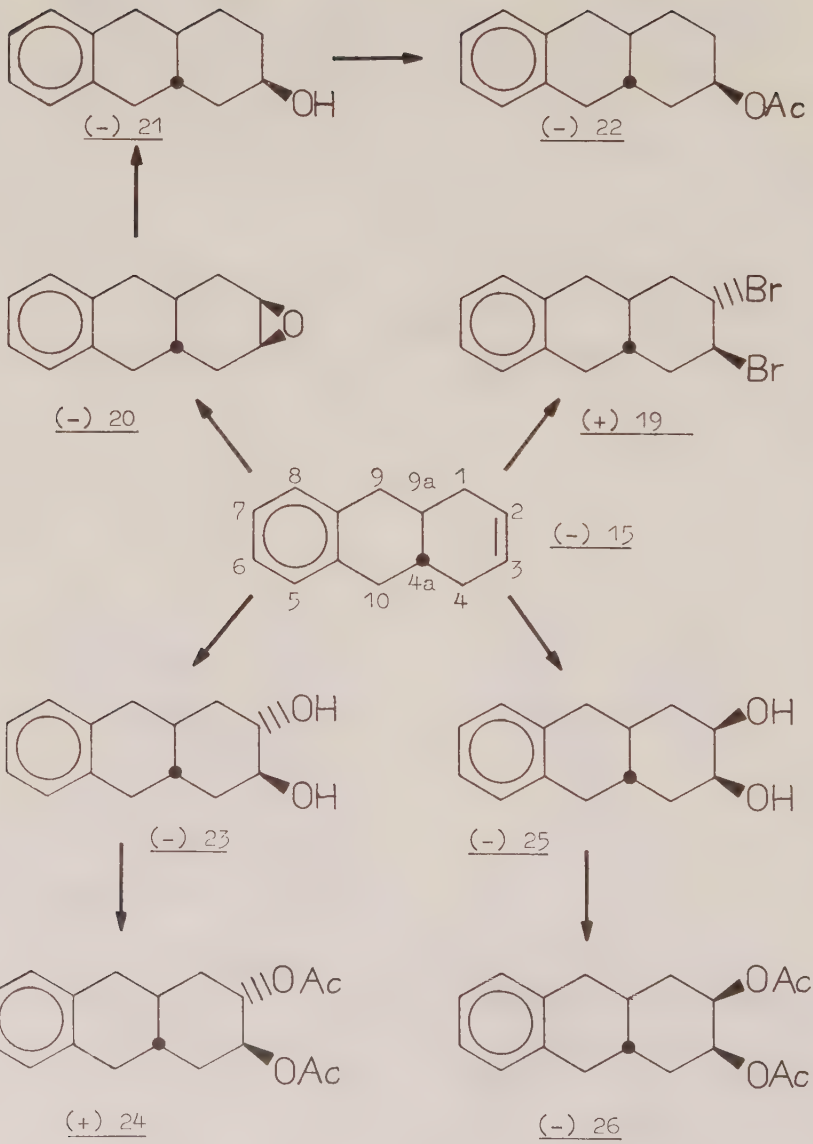
+



(-) 16

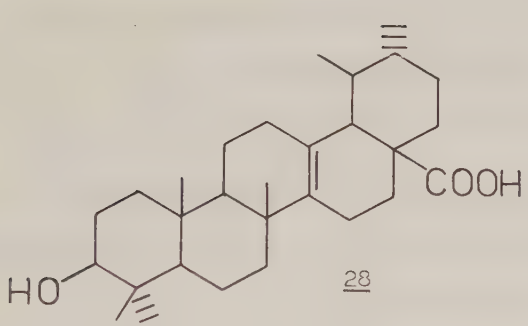


(+) 18



(-) 21 (-) 22 (-) 20 (+) 19 (-) 15 (-) 23 (-) 25 (+) 24 (-) 26

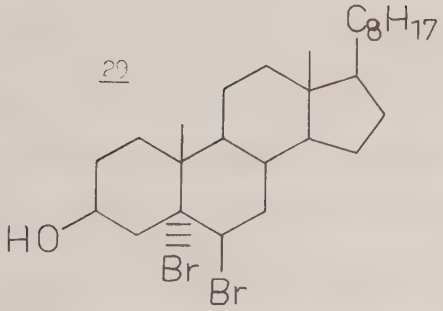
Vergleichssubstanzen



28

Pyrochinovasäure

Dibromcholesterin



29

V. Diskussion der CD-Spektren

Die Verbindungen (+)1, (-)3 und (+)4 zeigen jeweils eine Bande zwischen 218 nm und 210 nm, die dem Säure- bzw. Ester-Chromophor zuzuordnen ist, und eine Bande unterhalb 200 nm, die wohl durch die Doppelbindung bedingt ist, wie der Vergleich der CD-Spektren von (+)1 und der gesättigten trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure unter 200 nm zeigt. Für die Produkte mit S-Konfiguration ist der CD oberhalb 200 nm negativ und unterhalb 200 nm positiv,für die mit R-Konfiguration selbstverständlich entgegengesetzt.

Definiert man für die Bande unter 200 nm als $\delta\Delta\varepsilon$ die Differenz zwischen $\Delta\varepsilon$ für die ungesättigten Produkte und $\Delta\varepsilon$ für ihre gesättigten Analogen, so sind bei S-Konfiguration die $\delta\Delta\varepsilon$-Werte positiv. Die Regeln von Yogev[26] und von Scott und Wrixon[27] sagen für Olefine mit dieser Konfiguration einen positiven Cotton-Effekt voraus, was mit den Messwerten von (+)1, (-)3 und (+)4 übereinstimmt.

Interessant ist eine sehr schwache Bande bei 240 nm, die in Äthanol stärker als in Acetonitril auftritt und in den Produkten mit S-Konfiguration positiv ist. In Gemischen der beiden Lösungsmittel tritt sie um so stärker auf, je mehr Äthanol im Gemisch enthalten ist. Sie tritt außerdem bei (+)1 am stärksten, bei (-)3 weniger stark und bei (+)4 so gut wie überhaupt nicht auf.

Bisher wird in der Literatur eine solche Bande nur für Carbonsäuren mit α-ständigen Halogen-, Hydroxyl- oder Aminogruppen beschrieben[41,42]. Es werden verschiedene Vorschläge diskutiert, um diese Bande zu erklären.

Zunächst ist angenommen worden, daß es sich bei den Banden bei 240 nm und 215 nm um verschiedene Übergänge handelt, wobei die längerwellige Bande dem $n \longrightarrow \pi^*$-Übergang und die kürzerwellige einem $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergang zugeordnet werden[43]. Listowsky diskutiert Solvatisierungseffekte[44] und ebenso wie Gaffield[41] verschiedene Konformationen,die durch unterschiedliche Einstellung der Carbonsäuregruppe zum Restmolekül entstehen. Des weiteren ist es möglich, daß zwei Carbonsäuremoleküle assoziieren, wie es bei einfachen Carbonsäuren durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen worden ist[45]. Diese Dimerenbildung könnte die zweite, längerwellige Bande erklären. Allerdings ist die CD-Bande bei 240 nm, zumindest für (+)1, anscheinend nicht konzentrationsabhängig, was einer Assoziation widerspricht. Eine weitere Deutungsmöglichkeit für das Auftreten dieser Bande ergäbe sich bei der Annahme einer Wechselwirkung zwischen Doppelbindungs- und Säurechromophor, auch wenn sie nicht konjugiert sind, sondern weiter auseinander liegen. Die gesättigte Dicarbonsäure (+)2 und das Diol (-)27 zeigen diese Bande nämlich nicht, während Pyrochinovasäure 28, die zu Vergleichszwecken hergestellt worden ist, eine schwach positive Bande bei 242 nm aufweist.

Die "normale" Bande für den Säurechromophor zeigt starke Lösungsmittelabhängigkeit, was auf Rotamere mit diaxialer bzw. diäquatorialer Stellung der beiden Carboxylgruppen hinweisen könnte. Sie ist in Acetonitril etwa dreimal so groß wie in Äthanol. Ihr Maximum liegt für (+)1 bei 218 nm, für (-)3 bei 214nm und für (+)4 bei 210 nm.

Das Diol (-)27 mit R-Konfiguration zeigt bei 200 nm die negative Bande der Doppelbindung, wie sie durch die bekannten Regeln [26,27] vorhergesagt wird.

Das Anhydrid (+)5 mit S-Konfiguration und positivem Torsionswinkel (siehe Bild 9) ergibt, wie erwartet, eine positives Couplet mit Maxima bei 239 nm und 217 nm. Zu kleineren Wellenlängen hin tritt dann die stark positive Bande des Doppelbindungschromophors auf. Der $\Delta\varepsilon$ -Wert bei 239 nm ist vergleichbar mit dem des gesättigten trans- Cyclohexandicarbonsäureanhydrids, während der Wert bei 217 nm kaum halb so groß ist. Hier beginnt sich bereits die starke Bande für die Doppelbindung bemerkbar zu machen, die gegenüber dem zweiten Teil des Couplets entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Sie ist, wie gesagt, positiv, was mit den Regeln von Yogev[26] und von Scott und Wrixon[27] übereinstimmt. Der Vergleich von (+)5 mit dem gesättigten Analogen ergibt unterhalb 200 nm $\delta\Delta\varepsilon$ -Werte von über +7.

Der größeren Ringspannung durch die Doppelbindung innerhalb des Cyclohexenrings scheint keine allzu starke Bedeutung für die Größe des Cotton-Effekts des Anhydridchromophors beizukommen. Das Maximum bei 240 nm ist nur unwesentlich um $\delta\Delta\varepsilon$ = +0,1 größer.

Die Verbindungen (-)6, (-)7, (-)8 und (-)9 wurden ausgehend vom Anhydrid mit R-Konfiguration (-)5 dargestellt.

Das Monomethylamid (-)6 enthält drei Chromophore, die Amid- sowie die Carboxylgruppe und die Doppelbindung. Um 220 nm zeigt sich eine breite Bande, die wohl den beiden $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen zuzuordnen ist. Die stark positive Bande bei 195 nm wird durch den $\pi \longrightarrow \pi^*$ - Übergang des Amidchromophors bedingt. Sie ist im Spektrum des vergleichbaren Monomethylesters (-)3 nicht zu sehen. Da die Amidgruppe aber unsymmetrischer in der Elektronenverteilung ist als eine Säure- oder Estergruppe, wird die Größe des Cotton-Effekts erklärlich.

Das Methylimid (-)7 zeigt zwei positive Banden mit zunehmendem $\Delta\varepsilon$ zwischen 275 nm und 220 nm, die nach der Erklärung im Teil IIb den Übergängen $n \rightarrow \pi_4^*$ und $n \rightarrow \pi_5^*$ zuzuordnen wären. Die dann weitaus stärkere Bande des $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergangs, die im gesättigten (+)-R-trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-N-methylimid zu einer positiven Bande mit $\Delta\varepsilon = 6{,}6$ bei 206 nm führt[20], wird bei (-)7 anscheinend durch den $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang des Olefins überlagert. Im Spektrum erscheint eine schwach negative Bande um 201 nm mit $\Delta\varepsilon = -1{,}6$. Die Regeln[26,27] sagen für das Produkt mit dieser Konfiguration tatsächlich einen negativen CD voraus. Vergleicht man den $\Delta\varepsilon$-Wert um 200 nm für das gesättigte Analoge ($\Delta\varepsilon = +6$) mit dem Wert für (-)7 ($\Delta\varepsilon = -1{,}5$), so erhält man ein $\delta\Delta\varepsilon$ von -7,5. Dies entspricht in der Größe den schon bei den Anhydriden erhaltenen Werten.

Das Phenylimid (-)9 mit R-Konfiguration zeigt im Bereich der $^1B_{2u}$-Bande einen schwach negativen Effekt. Eine Konformationsanalyse ergibt folgendes: ist der Benzolring koplanar zu der Imidgruppe und wendet man die Sektorregeln an, so befindet sich die Imidgruppe in einer Knotenebene, die Atome C-1 und C-2 nahe der Sektorengrenze und die restlichen vier Kohlenstoffatome in negativen Sektoren.

Wird die Ebene des Benzolrings um 90^o verdreht, so befindet sich der Imidfünfring mehr oder weniger in einer Knotenfläche, und die übrigen vier Kohlenstoffatome in positiven Sektoren, was dann wahrscheinlich zu einem positiven CD führen würde.

Unter allen Vorbehalten, die zur Gültigkeit der Sektorregeln wegen der Bindung über ein Stickstoffatom gemacht werden müssen, deuten diese Überlegungen, wenn auch nicht unbedingt beweiskräftig, darauf hin, daß der Benzolring, wie wegen der π-Systeme zu erwarten, eine koplanare Stellung zur Imidgruppe einnimmt. Verdrillungen zur einen oder anderen Seite bringen alle Atome jeweils in positive oder negative Sektoren und kompensieren sich so. Bei dieser Betrachtung spielt es keine Rolle, ob die Quadrantenregel oder eine Regel mit mehreren Sektoren angewandt wird, da beide die gleiche Aussage liefern. Die starke Störung durch den Stickstoff läßt vermuten, daß eine Quadrantenregel korrekte Ergebnisse liefert.

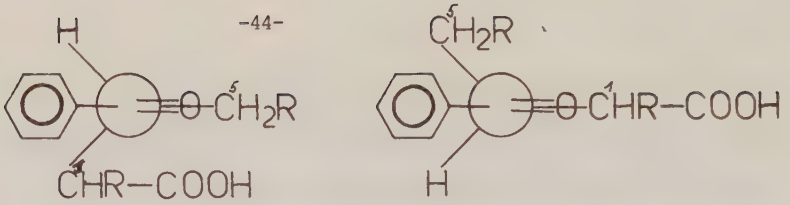
Bei Wellenlängen über 215 nm sind die Kurven von (-)9 und dem gesättigten Analogen[20] fast genau identisch. Es gilt wiederum das schon bei der Erklärung

des CD-Spektrums von (-)7 gesagte. Bei 200 nm ergibt sich auch hier ein $\delta\Delta\varepsilon$ von -6 und damit für den Olefinchromophor eine Übereinstimmung mit den beiden Regeln[26,27].

Die folgenden Spektren sind alle von den Verbindungen aus der Reihe ausgehend vom Anhydrid mit S-Konfiguration (+)5 aufgenommen worden, mit Ausnahme von (+)17 und (-)18. Es wird nur noch in wichtigen Fällen auf die absolute Konfiguration hingewiesen.

Die Ketosäure (+)10 ergibt einen positiven CD innerhalb der R-Bande des Arylketon-Chromophors, einen positiven Effekt für die $^1B_{2u}$-Bande, während die K-Bande des Arylketons stark negativ ist.

Nimmt man an, wie schon für das gesättigte Analoge[8], daß Benzolring und Carbonylgruppe koplanar sind und sich der Cyclohexenring in einer twist-Form mit den zwei quasi-äquatorialen Substituenten Carboxyl und Benzoyl befindet, so würde eine gestaffelte Konformation zwischen der C=O-Bindung und den drei Bindungen, die von C-6 ausgehen, auf jeden Fall zu einer starken Prelog-spannung führen. Das gleiche trifft zu, wenn C=O und das H an C-6 verdeckt stehen. Steht die C=O-Bindung verdeckt zur Bindung zwischen C-6 und C-5 (Bild 20a), so könnte man durch die Anwendung der bekannten Regeln für Ketone[46], allerdings mit umgekehrten Vorzeichen wegen der Konjugation des koplanaren Arylketons[47], einen negativen CD für die R-Bande erwarten (Bild 21a).



a b

Bild 20

a b

Bild 21

Steht die C=O-Bindung verdeckt zur Bindung zwischen C-6 und C-1 (Bild 20b), so befinden sich nach der Projektion (Bild 21b) alle Ringkohlenstoffatome einschließlich des π-Systems der Doppelbindung in einem positiven und die COOH-Gruppe in einem negativen Sektor. Somit ließe sich der experimentell gefundene positive Wert erklären, da der Beitrag des Cyclohexenrings den der Carboxylgruppe anscheinend überkompensiert.

Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn die Sektorenregel auf die $^1B_{2u}$-Bande angewandt wird. Die erste Konformation (Bild 20a) ließe nach der Projektion (Bild 22a) einen negativen und die zweite (Bild 20b) einen

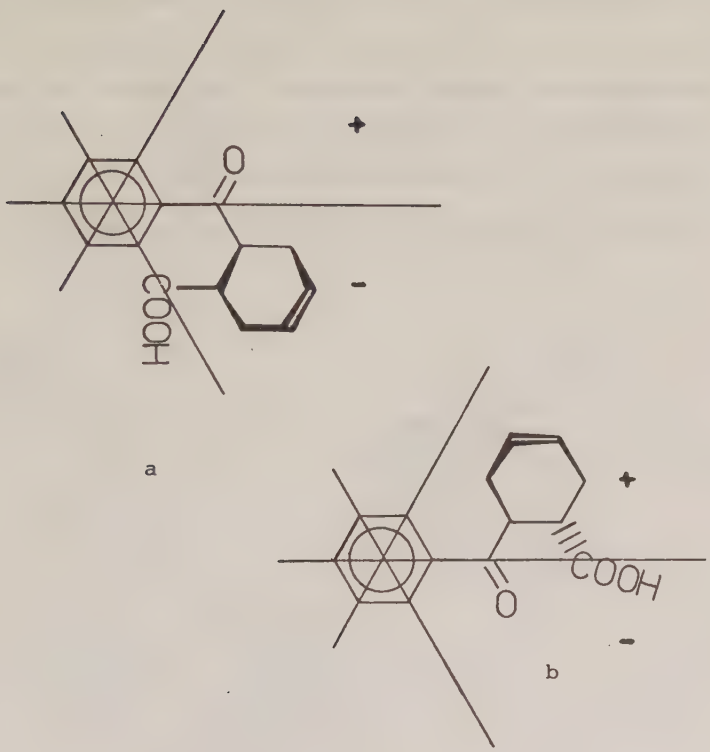


Bild 22

positiven CD erwarten (Bild 22b), wie er auch experimentell gefunden wird. Jedoch ist die Anwendung der Regel für den Benzolchromophor auf ein Arylketon problematisch.

Die Säure (+)11 ergibt für die $^1B_{2u}$-Bande einen schwach negativen und bei 217 nm einen positiven Cotton-Effekt. Wieder ist eine Konformationsanalyse unerläßlich. Befinden sich C-6, die benzylische Methylengruppe und

das substituierte Kohlenstoffatom des Benzolrings in einer Ebene senkrecht zur Ebene des Benzolrings, wie auch für das gesättigte Analoge angenommen[8], so müssen drei gestaffelte Konformationen in Betracht gezogen werden, die durch Rotation um die Bindung zwischen C-6 und der benzylischen CH_2-Gruppe entstehen können (Bild 23a-c). Die ungünstigeren

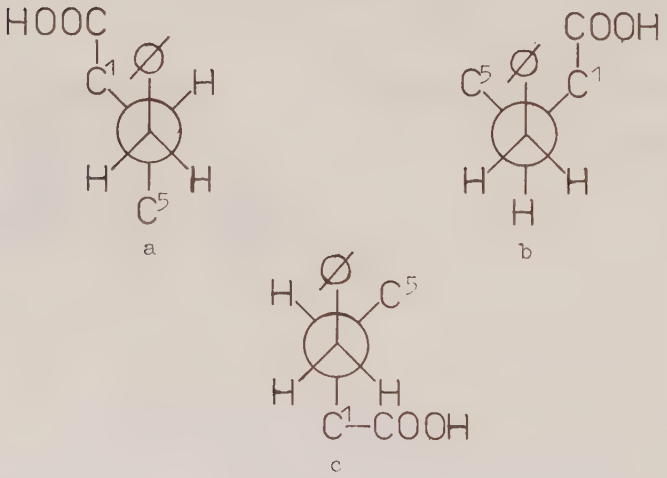


Bild 23

verdeckten Stellungen werden dabei vernachlässigt.

Die Konformationen a (Bild 23a) würde nach der Sektorenregel einen positiven CD erwarten lassen (Bild 24a), während die beiden anderen Konformationen (Bild 23 b und c) jeweils den experimentell gefundenen negativen Kurvenlauf vorhersagen (Bild 24b und c).

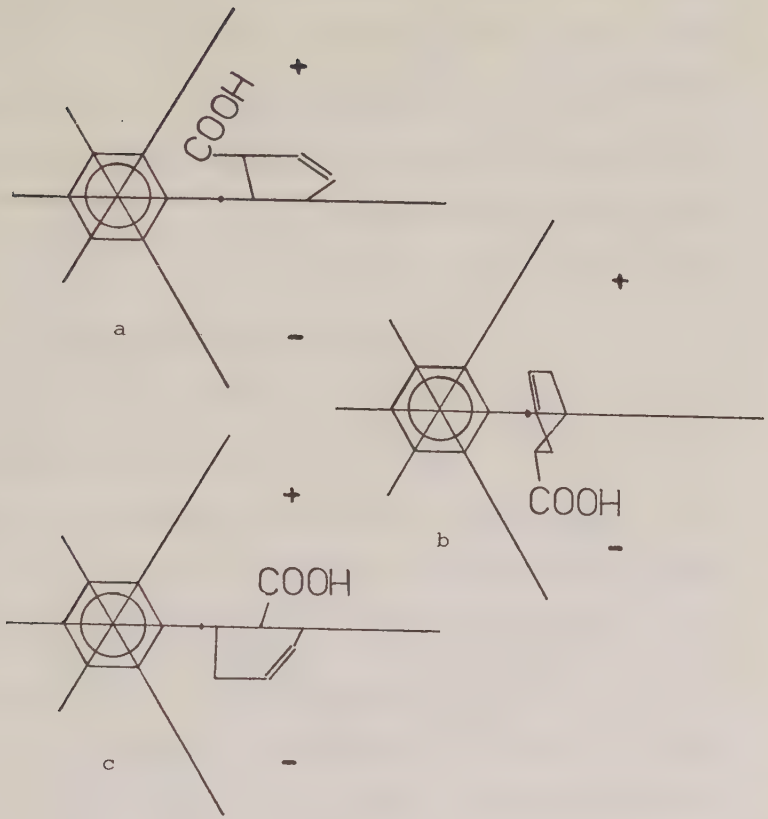


Bild 24

Ob nun eine der beiden letzten Konformationen bevorzugt vorliegt, oder der negative Cotton-Effekt nur durch eine einfache Mitteilung aller drei energetisch ähnlicher Konformationen entsteht, läßt sich unter

Umständen entscheiden, wenn man bedenkt, daß die Konformationen a und b (Bild 23) wegen der Nähe der beiden "großen" Gruppen, Phenyl- und Säuregruppe, sterisch ungünstiger sind als Konformation c (Bild 23).

Die Bande bei 217 nm ist stark lösungsmittelabhängig. Der Effekt ist in Äthanol etwas größer als in Acetonitril, während er in iso-Octan nur etwa ein Drittel der Größe erreicht.

Bromiert man die Säure zu (+)12, so ergibt sich für die $^1B_{2u}$-Bande ein äußerst schwach positiver Cotton-Effekt. Im Bereich von 220 nm bis 200 nm zeigen sich positive Banden. Zu diesen trägt wahrscheinlich auch der Dibromchromophor bei. Monobromverbindungen geben normalerweise eine Bande bei 206 nm, während Verbindungen mit mehreren Bromatomen eine starke Verbreiterung der Bande oder sogar eine Aufspaltung und Rotverschiebung zeigen[48]. So findet man für trans-1,2-Dibromäthen im UV-Spektrum eine starke Bande bei 210 nm (ε = 9100) und eine schwächere, nur als Schulter ausgeprägte Bande bei 232 nm (ε = 700)[49]. Für die Rotverschiebung spricht schon der induktive Effekt der Bromatome, der die Energie des σ^* - Orbitals senkt, während die energetische Lage des n-Orbitals erhalten bleibt. Eine Wechselwirkung zwischen den Übergangsmomenten würde das gleiche Ergebnis liefern.

Wendet man bei dieser Verbindung die gleiche Konformationsanalyse an, wie bei der vorigen Substanz (+)11 (Bild 23 a-c), so ergeben sich drei Projektionen für

die Sektorenregeln (Bild 25 a-c), wobei diesmal eine einen

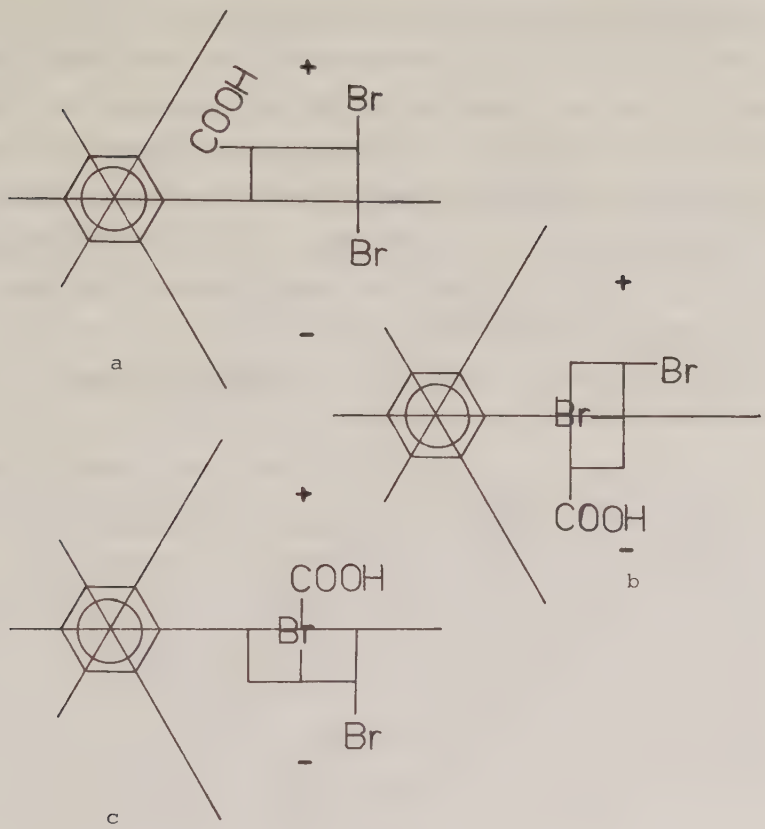


Bild 25

positiven Cotton-Effekt ergibt (Bild 25a), während sich die Beiträge bei den beiden anderen gegenseitig nahezu kompensieren würden. Auch dies stimmt mit den experimentell gefundenen Ergebnissen überein.

Für Bromalkane sagt die Regel von Chaudri und Mitarbeitern[29] einen positiven CD für Verbindungen mit S-Konfiguration voraus. Ob der gefundene positive CD des 2S, 3S-Dibromprodukts nun dieser Regel, bzw. der sich aus ihr ergebenden Sektorregel, gehorcht oder rein zufällig übereinstimmt, läßt sich schwer bestimmen, da die Regel nur für sekundäre Monobromalkane ohne einen anderen Chromophor aufgestellt worden ist; und dies trifft für (+)12 nicht zu. Ein Couplet nach der Exciton-Theorie[18] ist für die diaxiale Dibromverbindung nicht zu erwarten, da die beiden Bromatome zusammen einen Chromophor mit einem Inversionszentrum, also eine achirale Gruppierung bilden.

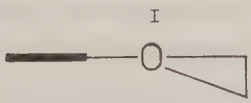
Als Vergleichsbindung wurde Dibromcholesterin 29 mit R-Konfiguration an C-5 und C-6 vermessen. Hierbei zeigt sich eine breite negative Bande ab 270 nm mit nur schwach zu erkennendem Maximum bei 230 nm. Die Planarregel kann allerdings nur für das sekundäre und nicht für das tertiäre Bromid gelten, da für dieses n-o=1 nicht gegeben ist[30] (siehe auch Abschnitt II d). Die Breite der Bande könnte auf eine Prädissoziation des Moleküls hinweisen[28].

Das bromierte Octahydroanthracenon (+)13 zeigt im Bereich der R-Bande einen schwach negativen Kurvenverlauf mit ausgeprägter Feinstruktur, innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande einen positiven und für die K-Bande einen schwach negativen Cotton-Effekt im Lösungsmittel Acetonitril. In iso-Octan behält die $^1B_{2u}$-Bande ihre Größe; während die R-Bande nun zum Teil schon in den positiven Bereich hinein-

ragt, wird die K-Bande stärker negativ.

Für die R-Bande gilt nun die Acetophenonregel[47], wenn das Arylketon nicht koplanar und somit die erste Sphäre chiral ist. Ist das Arylketon koplanar, gilt für die Chiralität der zweiten Sphäre die bekannte Regel für Ketone mit umgekehrten Vorzeichen[47]. Für die K-Bande werden einerseits eine Helizitätsregel (nicht koplanarer Chromophor) und andererseits der Einfluß der allylischen quasiaxialen Substituenten diskutiert[47].

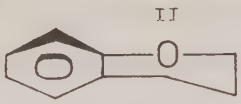
Nimmt man nun die drei möglichen verschiedenen Konformationen (Bild 26a-c) und eine Änderung



R: -

K: 1. Ø

2. -



R: +

K: 1. -

2. -

R: -

K: 1. +

2. -

Bild 26

des Konformerengleichgewichts bei einem Lösungsmittelwechsel an, so lassen sich Vorzeichen und Größe der Cotton-Effekte er-

klären. Für die R-Bande sagen die Regeln angewendet auf die Konformationen I und III einen negativen und auf die Konformation II einen positiven CD voraus (Bild 26a-c). Für die K-Bande kann bei koplanarer Einstellung (Bild 26a) die Helizitätsregel nicht benutzt werden; bei Konformation II läßt sie einen negativen und bei Konformation III (Bild 26b und c) einen positiven Cotton-Effekt erwarten. Die andere Regel sagt für alle Konformationen einen negativen CD voraus. Er wird durch die Stellung des quasiaxialen Wasserstoffatoms an C-10 bestimmt, das der einzige allylische quasiaxiale Substituent ist.

In Acetonitril scheinen daher die Konformation I und III (Bild 26a und c) bevorzugt zu sein, was zu einer negativen R-Bande führt. Die K-Bande ist schwach negativ, wie Konformation I erwarten läßt, während sich bei Konformation III die beiden Regeln widersprechen. Demgegenüber kommt anscheinend in iso-Octan der Konformation II ein größeres Gewicht zu, denn die R-Bande ist weniger stark, die K-Bande dafür stärker negativ, wie es die Regeln erwarten lassen. Eine endgültige Klärung könnten Messungen bei verschiedenen Temperaturen liefern.

Für die $^1B_{2u}$-Bande eine Voraussage nach der Sektorregel zu treffen, ist nicht möglich, da der Benzolring nicht koplanar zu der konjugierten Carbonylgruppe stehen muß und daher eine Chiralität der ersten Sphäre vorliegen kann. In sofern darf der Chromophor nicht nach einer Regel für die dritte Sphäre des Benzols betrachtet werden.

Das Hexahydroanthracenon (+)14 zeigt innerhalb der R-Bande einen negativen Cotton-Effekt mit äußerst regelmäßiger Schwingungsfeinstruktur, besonders in iso-Octan. Die Abstände der einzelnen Banden betragen im Durchschnitt umgerechnet 1260 cm^{-1}. Dieser Wert entspricht der Energie der Carbonylschwingung im angeregten Zustand. Für das bromierte Produkt (+)13 läßt sich ein ähnlicher Wert von 1240 cm^{-1} bestimmen. Die $\Delta\varepsilon$ -Werte der $^1B_{2u}$-Bande und der K-Bande sind jeweils positiv. Bei 204 nm erscheint eine stark negative Bande, während der CD unterhalb 195 nm positiv ist. Alle Banden sind kaum lösungsmittelabhängig.

Die negative R-Bande läßt auf das bevorzugte Vorliegen der Konformationen I und III (Bild 26a und c) schließen, ähnlich wie bei der bromierten Verbindung (+)13. Das positive Vorzeichen innerhalb der K-Bande verlangt eine andere Deutung. Nimmt man nämlich eine Wechselwirkung zwischen den Übergängen für die K-Bande und für die $\pi\rightarrow\pi^*$-Bande der Doppelbindung an, so ergibt sich für die kürzerwellige Bande, mit ungünstigerer Lage der Momente, bei einer Linksschraube eine antiparallele Stellung von elektrischem und magnetischem Übergangsmoment und somit ein negativer CD (Bild 27). Diese

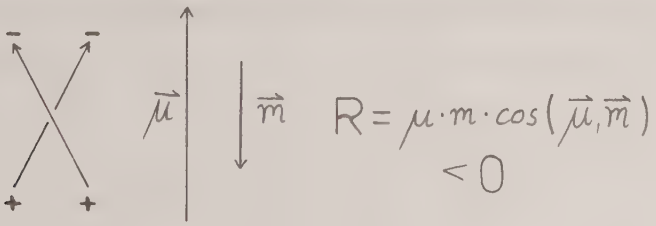


Bild 27

Linksschraube ist beim Vorliegen der Konformationen I und III (Bild 26a) und c gegeben. Bei der Betrachtung der längerwelligen Bande, mit günstiger Lage der Momente, ergibt sich eine Rechtsschraube für die Konformationen I und III (Bild 26a und c). Dies führt zu einer parallelen Stellung der Übergangsmomente und einem positiven CD (Bild 28)

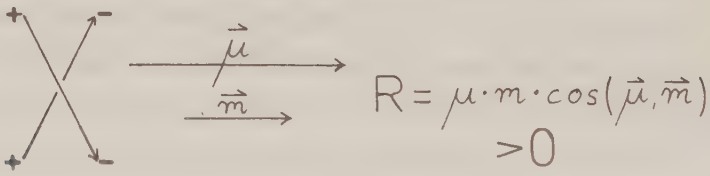


Bild 28

(siehe dazu auch Lit.[18]).

Die $^1B_{2u}$-Bande zeigt erwartungsgemäß gleiche Größe und gleiches Vorzeichen wie bei (+)13. Eine Voraussage ist aus den genannten Gründen wiederum nicht zu treffen.

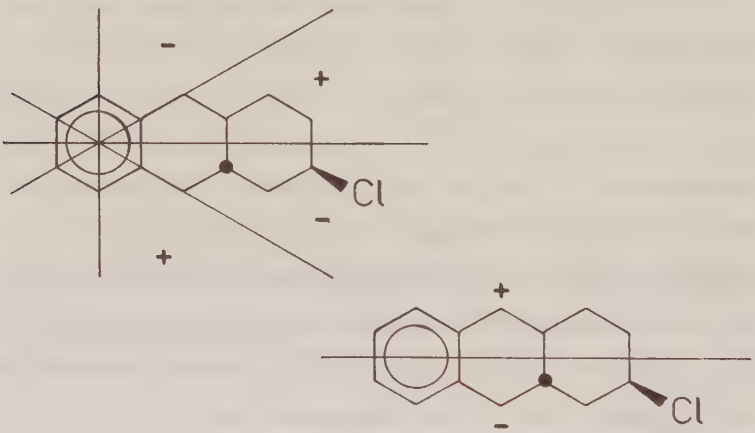
Hexahydroanthracen (-)15 zeigt die vier erwarteten Banden. Der $^1B_{2u}$-Übergang tritt um 270 nm auf. Der $^1B_{1u}$-Übergang ist als Schulter bei 211 nm sichtbar. Das Couplet der E_{1u}-Bande unterhalb 200 nm wird allerdings durch die Bande für den $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergang der Doppelbindung überlagert.

Gemäß den Regeln für die chirale zweite Sphäre[14,15] ergibt sich hier ein negativer CD in der $^1B_{2u}$-Bande. Die Verbindung besitzt M-Helizität für den Cyclohexenring am Aromaten, wofür ein negativer Kurvenverlauf vorausgesagt wird.

Mit dieser Helizität übereinstimmend und damit entgegen früheren, anderen Vermutungen[3,4], ist $\Delta\varepsilon$ auch innerhalb der $^1B_{1u}$-Bande negativ und besitzt somit gleiches Vorzeichen wie für die $^1B_{2u}$-Bande.

Zu kürzeren Wellenlängen wird der Kurvenverlauf zuerst negativ und dann positiv mit großen $\Delta\varepsilon$ -Werten. Vergleicht man die Kurve in Acetonitril mit der des gesättigten Analogen[8] (im kurzwelligen Bereich neuerdings nachgemessen), so ergibt sich ein $\delta\Delta\varepsilon$ von +10 unterhalb 200 nm in Übereinstimmung mit den bekannten Regeln[26,27]. Insgesamt gesehen unterscheidet sich die CD-Kurve von (-)15 von der des gesättigten Analogen nur im Kurzwelligen, im Bereich des $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergangs der Doppelbindung. Während für die $^1B_{2u}$-Bande und mit Einschränkungen auch für die $^1B_{1u}$-Bande gleicher Kurvenverlauf und ähnliche $\Delta\varepsilon$ -Werte gefunden werden. Die $^1B_{1u}$-Bande ist ein wenig größer, da sich bei (-)15 hier schon der Einfluß des negativen E_{1u}-Couplets bemerkbar macht, das etwas längerwellig verschoben ist. Die größere Ringspannung des Cyclohexenrings gegenüber dem Cyclohexanring macht sich kaum bemerkbar; die $\Delta\varepsilon$ -Werte in der $^1B_{2u}$-Bande sind nur um $\delta\Delta\varepsilon = -0{,}02$ größer.

Das monochlorierte Produkt (-)16 zeigt in der $^1B_{2u}$-Bande einen negativen Cotton-Effekt. Der $\Delta\varepsilon$ -Wert ist um einen Faktor von fast 5 größer als der von (-)15. Bei axialer Stellung des Chlors, wie durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt worden ist, befindet es sich in einem negativen Sektor, wobei es gleichgültig ist, ob man die Quadrantenregel von Kuriyama[3] oder die Sektorenregel[15] anwendet (Bild 29). Die $^1B_{1u}$-Bande liefert wie bei (-)15



Sektorregel nach Snatzke und Mitarbeitern[5-8]

Quadrantenregel nach Kuriyama[3] (Zum besseren Vergleich ist die Regel in derselben Projektion gezeichnet worden, wie die Sektorregel. Die Zeichenebene bleibt selbstverständlich als Knotenebene erhalten, und die Vorzeichen gelten wiederum für die oberen Sektoren)

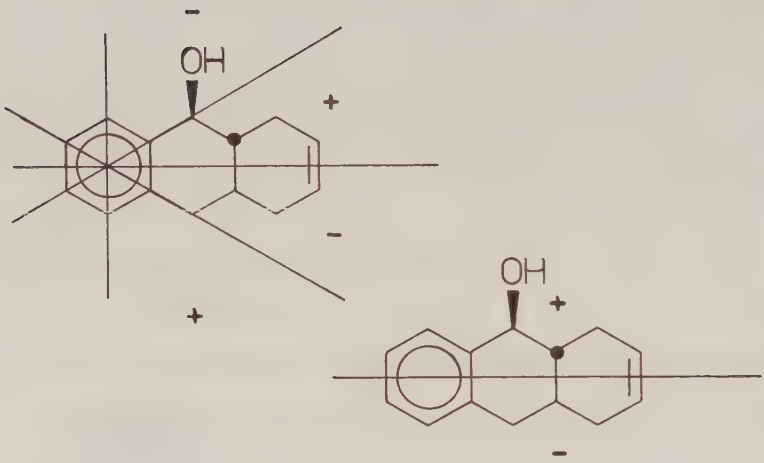
Bild 29

einen negativen CD, und der erste Teil des Couplets der E_{1u}-Bande ist wiederum stark negativ gemessen worden.

Die Verbindungen (+)17 und (-)18 wurden in der Reihe ausgehend vom Anyhdrid mit R-Konfiguration dargestellt.

(+)17 zeigt um 270 nm einen schwach positiven CD. In der $^1B_{1u}$-Bande ist der Cotton-Effekt auch positiv, in der E_{1u}-Bande noch stärker positiv und wird dann unterhalb 196 nm negativ. Innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande ergeben sich $|\Delta\varepsilon|$-Werte von höchstens 0,16. Dies ist etwas weniger als der Absolutwert für (-)15 von 0,2. Das heißt, daß sich die OH-Gruppe, völlig analog zur gesättigten Vergleichsverbindung[11], in einem negativen Sektor befindet und somit den positiven CD vermindert, der durch die P-Helizität der zweiten Sphäre bedingt ist. Dies entspricht der Sektorregel[15], während die Quadrantenregel[3], die zudem nicht zwischen zweiter und dritter Sphäre unterscheidet, ein falsches Ergebnis voraussagt (Bild 30). Allerdings sind die $|\Delta\varepsilon|$-Werte etwas größer als für das gesättigte Analoge[11], was aber wegen der Einwirkung der Doppelbindung nicht erstaunlich ist, denn auch für (-)15 waren die Werte etwas größer als für das gesättigte Analoge (s.S.55).

Auch hier bestätigt es sich wieder, daß die Vermutung falsch ist, für die $^1B_{1u}$-Bande seien die Vorzeichen der Quadrantenregel für die $^1B_{2u}$-Bande umzukehren[3,4].



(Zur Projektion siehe Erläuterung zu Bild 29)

Bild 30

Für das Produkt mit dieser Konfiguration ergibt sich für den $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang der Doppelbindung ein negativer CD, was wiederum mit den bekannten Regeln [26,27] übereinstimmt.

Die bromierte Verbindung (-)18 mit gleicher Helizität der zweiten Sphäre wie (+)17 zeigt für die $^1B_{2u}$-Bande den erwarteten positiven CD, der Kurvenverlauf geht dann ins negative, zeigt bei 196 nm eine stark positive Bande und wird unterhalb 189 nm wieder stark negativ.

Die $|\Delta\varepsilon|$ -Werte innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande sind kleiner als bei (+)17, während sie mit denen des gesättigten Analogen von (+)17 [11] fast identisch sind. Man könnte nun

argumentieren, daß bei dieser Verbindung das dem Chromophor nächst gelegene chirale Kohlenstoffatom benzylisch ist und deshalb die Knotenfläche entlang der C_2-Achse fehlen kann (s. Bild 4). Dabei lägen dann die beiden Bromatome in Sektoren mit unterschiedlichem Vorzeichen, da die Ebene des Benzolrings als Knotenfläche erhalten bleibt; und ihre Beiträge zum CD würden sich kompensieren (Bild 31). Dies widerspricht aber nicht nur

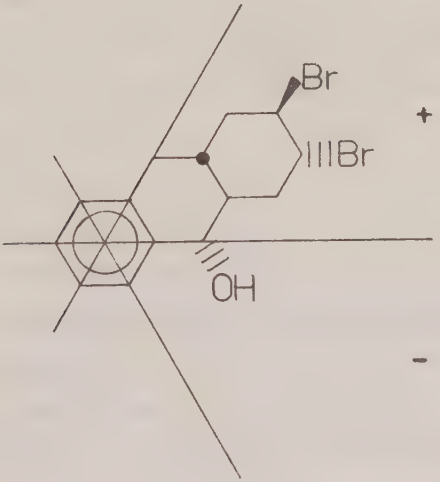


Bild 31

den bisher bei anderen Verbindungen gemachten Erfahrungen, sondern steht auch im Widerspruch zu der theoretischen Aussage, daß eine Symmetrieebene des Molekülgerüsts eine Knotenebene sein muß [].

Eine bessere Deutung ergibt sich aus dem Beitrag der einzelnen Sphären zur Rotationsstärke (s.S.6). Bei (-)18 ist die zweite Sphäre chiral, g_2 also bestimmend

für die Größe des CD, g_3 für die dritte Sphäre schon wesentlich kleiner, während g_4 dann augenscheinlich äußerst klein ist.

Für den $n \rightarrow \sigma^*$-Übergang am Brom wird ein negativer CD gefunden. Die absolute Konfiguration ist in beiden Fällen R, so daß anscheinend die Regel von Chaudri[29], oder die sich aus ihr ergebene Planarregel auch für Dibrom-verbindungen dieses Typs angewendet werden kann.

Die folgenden Produkte besitzen in der zweiten Sphäre M-Helizität, die einen negativen CD in der $^1B_{2u}$-Bande bedingt[8]. Verglichen werden ihre CD-Kurven mit der des gesättigten Analogen von (-)15 nämlich dem (-)-(4aR,9aR)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen[8], mit gleicher Helizität der zweiten Sphäre. Eine Unterscheidung zwischen der Sektorenregel[15] und der Quadrantenregel[3] läßt sich mit den folgenden Verbindungen nicht mehr durchführen, da die Substituenten der vierten Sphäre in Sektoren liegen, für die beide Regeln dasselbe Vorzeichen voraussagen. Es wird nur noch auf die Sektorenregel hingewiesen, da sie bei (+)17 und (-)18 die korrekten Ergebnisse lieferte (s.o.).

Das Dibromprodukt (+)19 zeigt für die $^1B_{2u}$-Bande ein negatives Vorzeichen, zwischen 230 nm und 200 nm positive und darunter eine negative Bande. Befinden sich die Bromatome in axialer Stellung, wie durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie gesichert worden ist, so liegen sie in negativen Sektoren (Bild 32a). Die experimentell ermittelte Kurve zeigt

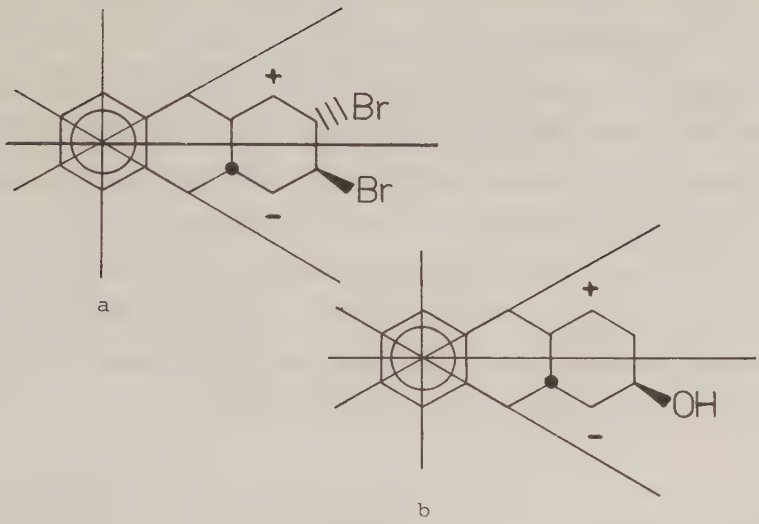


Bild 32

$|\Delta\varepsilon|$-Werte, die um mehr als 50% größer sind als die des Octahydroanthracens.

Gilt für den $n\rightarrow\sigma^*$-Übergang am Brom das gleiche, was für die Säure (+)12 und die Verbindung (-)18 gesagt wurde, (s.S. 50 und 60) so läßt sich ein positiver CD erwarten, da die absolute Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 jeweils S ist. Aus dem gefundenen positiven Kurvenverlauf muß man dann schließen, daß die Bande für den Dibromchromophor wohl die $^1B_{1u}$-Bande überlagert.

Unterhalb 200 nm, also innerhalb der E_{1u}-Bande ergeben sich keine Unterschiede zwischen (+)19 und dem Octahydroanthracen.

Das Epoxyd (-)20 zeigt alle drei Banden des Benzolchromophors. Innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande sind die $\Delta\varepsilon$-Werte negativ und absolut um etwa 50% größer als beim Octahydroanthracen. An Modellen ist schwer zu entscheiden, ob der Epoxy-Sauerstoff in einer Knotenfläche oder doch etwas daneben liegt. Andererseits treten durch den Epoxy-Dreiring weitere Ringspannungen auf, so daß eine Voraussage oder Erklärung nach einer Regel sehr schwierig ist. Die $^1B_{1u}$-Bande tritt als Schulter bei 212 nm auf, und die E_{1u}-Bande zeigt ihr erstes Maximum bei 192 nm. Beide Banden sind negativ und etwas größer als bei der Vergleichsverbindung.

Auch der Alkohol (-)21 zeigt nur die drei Banden des Benzolchromophors. Die Hydroxylgruppe steht axial, wie die ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigt, und somit in einem negativen Sektor (Bild 32b). Die $|\Delta\varepsilon|$-Werte sind gegenüber dem Octahydroanthracen um etwa 75% größer. Auch auf diese Verbindung lassen sich die bekannten Regeln anwenden. Die $^1B_{1u}$-Bande ist wiederum nur als Schulter bei 212 nm und der erste Teil der E_{1u}-Bande bei 197 nm zu erkennen. Beide sind negativ und geringfügig stärker als im Vergleichsprodukt.

Das Acetat (-)22 zeigt eine negative $^1B_{2u}$-Bande um 270 nm. Daraufhin wird die Kurve positiv mit einem schwachen Maximum bei 231 nm. Es folgt eine schwach negative Bande bei 218 nm. Die E_{1u}-Bande, deren Couplet in iso-Octan gut zu erkennen ist, besitzt Maxima bei 195 nm und 185 nm.

Die $|\Delta\varepsilon|$ -Werte innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande sind nicht so groß wie bei dem Alkohol (-)21, aber größer als beim Octahydroanthracen. Sie liegen ungefähr in der Mitte. Betrachtet man nun die Konformation der Acetoxygruppe, so erscheint eine syn-periplanare Anordnung von C=O und C^2-H-Bindung als bevorzugt (Bild 33a)[50]. Bei dieser Kon-

Bild 33

formation befindet sich der -O-C=O-Teil noch im negativen Sektor, während die Methylgruppe des Essigsäurerests anscheinend schon in den benachbarten positiven Sektor hineinragt (Bild 34). Der experimentell gefundene Wert ließe sich

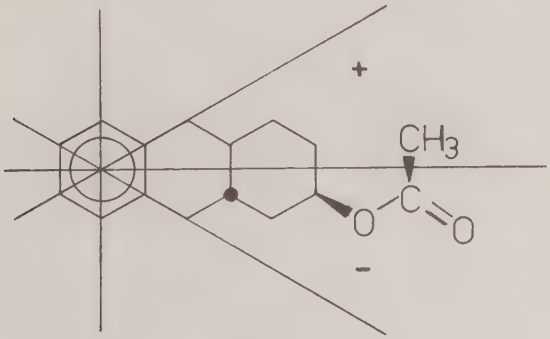


Bild 34

so gut erklären.

Die Bande bei 231 nm ist wohl auf die Estergruppe zurückzuführen. Ihr wahres Maximum dürfte etwas kürzerwellig liegen, wird aber schon durch die $^1B_{1u}$-Bande mit entgegengesetztem Vorzeichen überlagert, die im Spektrum der Verbindung nur relativ schwach auftritt. Wendet man die Lactonregel von G. Snatzke und Mitarbeitern[51,52] auf Ester an[53], so läßt sich ein positiver CD erwarten. Dies erklärt mit allen Vorbehalten, die wegen der beweglichen Estergruppe und der Vielzahl der Regeln für den Carboxylchromophor zu machen sind, die schwach positive Bande bei 231 nm.

Das Diol mit diaxialem Hydroxylgruppen (-)23 zeigt eine relativ stark negative $^1B_{2u}$-Bande, eine negative $^1B_{1u}$-Bande und den stark negativen Teil des Couplets des E_{1u}-Übergangs. Die $|\Delta\varepsilon|$-Werte innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande sind mehr als dreimal so groß wie im Octahydroanthracen. Da beide Hydroxylgruppen axial stehen, befinden sich beide in negativen Sektoren (Bild 35), was sehr gut die stärker negative

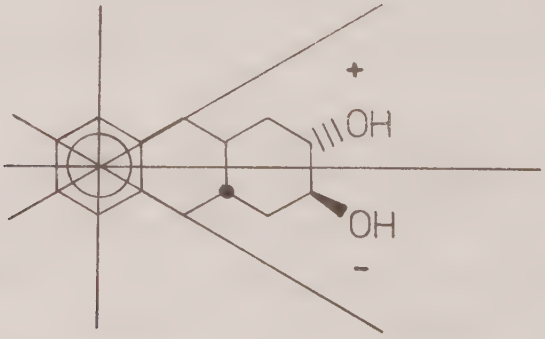


Bild 35

Kurve erklärt. In der Reihe: Vergleichsverbindung, (-)21 und (-)23 wird die $^1B_{2u}$-Bande negativer, was sich durch den Beitrag von erst einer und dann zwei Hydroxylgruppen in negativen Sektoren erklären läßt. Zu bemerken ist noch, daß die E_{1u}-Bande ungefähr doppelt so große $|\Delta\varepsilon|$-Werte zeigt wie die der Vergleichsverbindung.

Die acetylierte Verbindung (+)24 zeigt die negative $^1B_{2u}$-Bande um 270 nm und eine schwach positive Bande bei 228 nm. Der $^1B_{1u}$-Übergang ist nicht sonderlich ausgeprägt und das Couplet des E_{1u}-Übergangs befindet sich wiederum unter 200 nm mit dem ersten Maximum bei 196 nm. Wie beim Vergleich der Verbindungen (-)22 und (-)21 ist auch hier die Kurve nicht so stark negativ wie beim entsprechenden Alkohol (-)23, aber stärker negativ als beim Octahydroanthracen. Gilt für beide Acetoxygruppen die schon erwähnte Konformation (Bild 33a), so bestätigt die Sektorenregel, wie bei (-)22, die gefundene Größe des Cottoneffekts (Bild 36). Die Bande

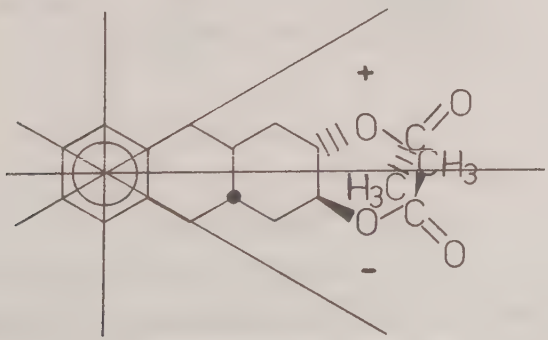


Bild 36

um 230 nm deutet wiederum auf den Esterchromophor hin. Die nun vorhandene zweite Acetoxygruppe liefert einen weiteren positiven Beitrag zusätzlich zur schon bei (-)22 besprochenen ersten Estergruppe. Die $^1B_{1u}$-Bande wird anscheinend vollkommen überlagert und ist im Spektrum nicht mehr zu erkennen.

Das cis-Diol (-)25 zeigt die erwarteten drei Banden des Benzolchromophors, wobei der Kurvenverlauf fast identisch mit der Kurve des Octahydroanthracens ist. Die Tatsache, daß die $|\Delta\varepsilon|$-Werte innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande ungefähr gleich sind, ergibt sich sofort bei Anwendung der Sektorenregel. Da sich die beiden Hydroxylgruppen in Sektoren mit unterschiedlichem Vorzeichen befinden, kompensieren sie sich weitgehend und liefern zusammen keinen Beitrag zum CD (Bild 37).

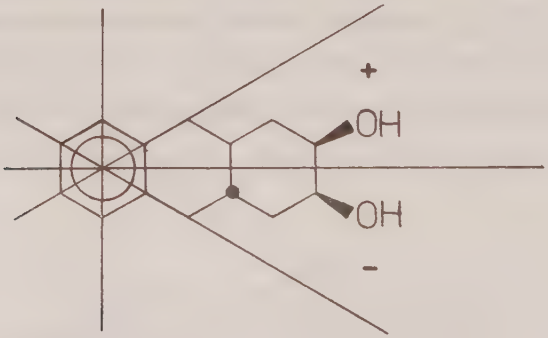


Bild 37

Das cis-Diacetat (-)26 zeigt für die $^1B_{2u}$-Bande einen negativen Kurvenverlauf, der dann bei 230 nm ein schwach positives Maximum aufweist. Eine negative Bande als Schulter bei 217 nm und das negative Couplet des

E_{1u}-Übergangs mit Maxima bei 197 nm und 185 nm sind zu erkennen.

Im Gegensatz zum cis-Diol (-)25 sind die $|\Delta\varepsilon|$-Werte der $^1B_{2u}$-Bande größer als im Vergleichsprodukt. Gilt für die Konformation der Acetoxygruppen die syn-periplanare Anordnung der C=O und C-H-Bindungen an C-2 bzw. C-3 (Bild 33a und b)[50], so befindet sich die axiale Acetoxygruppe, wie schon gezeigt, in zwei Sektoren mit negativem und positivem Vorzeichen. Bei der äquatorialen Gruppe liegt nur der einfach gebundene Sauerstoff in einem positiven Sektor, während der Rest der Gruppe in einen negativen unteren Sektor hineinzuragen scheint (Bild 38).

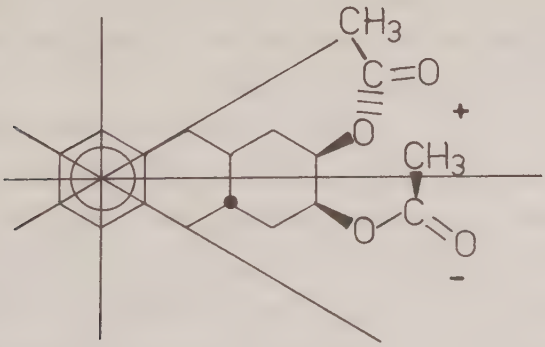


Bild 38

Zur Absorptionsbande des Esterchromophors liefert die axiale Acetoxygruppe den schon früher besprochenen positiven CD unterhalb 230 nm. Der Einfluß der etwas freier beweglichen äquatorialen Gruppe ist dabei schwer vorherzusagen.

Durch die im vorhergehenden besprochenen Verbindungen und ihre chiroptischen Daten wurde zunächst nochmals nachgewiesen, daß dafür eine Einteilung des Moleküls in Sphären notwendig ist. Hauptsächlich durch Vergleich der CD-Kurven innerhalb der $^1B_{2u}$-Bande des Benzols wurde gezeigt, daß diejenige chirale Sphäre das Vorzeichen des CD bestimmt, die dem Chromophor am nächsten ist.

Des weiteren wurde die Gültigkeit von Regeln geprüft, die den Beitrag der dritten und folgender Sphären zum gesamten Cotton-Effekt der $^1B_{2u}$-Bande vorhersagen. Hierbei hat es sich gezeigt, daß die Sektorenregel von G.Snatzke[15] der Quadrantenregel von Kuriyama[3] zumindest für die behandelte Substanzklasse überlegen ist. Sie liefert in allen Fällen korrekte Ergebnisse, während die Quadrantenregel bei einigen Beispielen versagt.

Der Einfluß des Substitutionsmusters am Benzolring wurde nicht untersucht, da die dargestellten Verbindungen hierzu wenig Möglichkeiten boten. Es handelte sich nämlich ausschließlich um mono- und ortho-disubstituierte Verbindungen. Es wurde durch die Vergleiche mit den bekannten Verbindungen nur der Einfluß der dritten und nachfolgender Sphären untersucht.

Auf dem Syntheseweg ergaben sich Verbindungen mit anderen Chromophoren als nur Benzol, oder es konnten leicht Produkte mit interessierenden Gruppen erhalten werden. So wurde durch Vergleiche die Gültigkeit der Regeln von Yogev[26] und von Scott und Wrixon[27] für die Doppelbindung geprüft. Bei den dargestellten Cyclohexenen mußten

beide Regeln dasselbe Vorzeichen voraussagen, das dann auch experimentell gefunden wurde. Weiterhin konnte der unterschiedliche CD von Fünfring-Anhydrid und -Imid bestätigt werden.

Um für Dibromide eine Regel aufzustellen, ist die Anzahl der hier untersuchten Verbindungen nicht groß genug. Das Übereinstimmen mit der für Monobromalkane gefundenen Regel von Chaudri[29] oder mit der sich aus ihr ergebenden Planarregel kann rein zufälliger Natur sein. Und zum Schluß konnten bestimmte bevorzugte Konformationen mit Hilfe des Circulardichroismus in Lösung wahrscheinlich gemacht werden, die zum Teil schon vorher durch andere Methoden oder Analysen, allerdings hauptsächlich für den Festzustand, bestimmt worden sind.*

*Frau Dr. F. Snatzke und Herrn U. Wagner danke ich für die Aufnahme der CD-Spektren.

VI. Beschreibung der Versuche

Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktapparat nach L. Kofler bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer 325 von Perkin Elmer in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (Uvasol der Fa. E. Merck) als Lösungsmittel aufgenommen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer A 60 D der Fa. Varian, wenn nicht anders vermerkt, in Deuterochloroform mit TMS als internem Standard gemessen. Die angegebenen Werte in ppm beziehen sich auf die δ-Skala.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer WH 90 von Bruker bei einer Meßfrequenz von 22,63 MHz in Pentadeuteropyridin mit TMS als internem Standard aufgenommen.

Die spezifischen Drehwerte wurden mit dem Polarimeter 141 von Perkin Elmer in verschiedenen Lösungsmitteln (Uvasole der Fa. E. Merck) gemessen.

Die UV-Spektren wurden mit dem UV-Spektrometer Cary 17 in verschiedenen Lösungsmitteln (Uvasole der Fa. E. Merck aufgenommen.

Die CD-Spektren wurden mit dem Dichrograph III von Jobin/Yvon in verschiedenen Lösungsmitteln (Uvasole der Fa. E. Merck)

aufgenommen.

Zur Beschichtung der Dünnschichtplatten wurde Kieselgel G nach Stahl der Fa. E. Merck verwendet. Die Anfärbung der Chromatogramme erfolgte mit Chromschwefelsäure. Nach dem Besprühen wurden die Platten auf 200° erhitzt.

Racemische trans-4-Cylcohexen-1,2-dicarbonsäure (±)1 wurde wie beschrieben[31] dargestellt.

Racemattrennung der trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (±)1

Es werden 42,5 g (±)1 (0,25 Mol) in 1,2 l 96%igen Äthanol gelöst und in der Siedehitze portionsweise mit 81 g Chinin (0,25 Mol) versetzt, so daß immer alles Chinin gelöst wird. Die Lösung wird 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann filtriert. Der Filterrückstand wird 4 mal aus 96%igem Äthanol umkristallisiert. Eine deutliche Änderung des Drehwertes ergibt sich dabei nicht. Das Salz wird dann mit 150 ml 2n H_2SO_4 versetzt und die wässrige Lösung mit Äther extrahiert. Man erhält ungefähr 10 g (+)-(S)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (+)1 mit einem spezifischen Drehwert $[\alpha]_D^{22}$: + 155,3° (c = 3,4; Äthanol) und einem Schmelzpunkt Schmp.: 154° - 156°.

Das Filtrat vom Chininsalz wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Um Reste von Chinin zu entfernen, wird mit 100 ml 2nH_2SO_4 versetzt und die Lösung mehrfach mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit 50 ml 2nH_2SO_4 und 2 x 50 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält etwas über 20 g trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure mit einem spezifischen Drehwert von etwa $[\alpha]_D^{22}$: -60° (c = 3,0; Äthanol). Die Säure wird in 400 ml Essigester gelöst und mit 30 g Cinchonin (0,1 Mol) in 1,2 l heißem absoluten Äthanol versetzt. Die Lösung wird auf etwa 100 - 200 ml eingeengt und bei Raum-

temperatur über Nacht stehengelassen. Sollte keine Kristallisation erfolgen, wird mit 200 ml Essigester versetzt, erneut auf 100 - 200 ml eingeengt und wiederum bei Raumtemperatur stehengelassen, bis eine Kristallisation erfolgt. Man erhält ungefähr 35 g Salz mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{22}$: + 31° (c = 3,1; Methanol). Das Salz wird aus Aceton umkristallisiert, wobei die spezifische Drehung abnimmt. Nach viermaligem Umkristallisieren betrug sie $[\alpha]_D^{22}$: + 12.3°. Der Literaturwert[33] von $[\alpha]_D^{26}$: + 8.8° ± 1.6° wurde nicht erreicht.

Das Salz wird mit 150 ml 2n H_2SO_4 versetzt und die wässrige Lösung mit Äther extrahiert. Man erhält etwas über 10 g (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (-)1 mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{22}$: -154,5° (c = 3,5; Äthanol) und einem Festpunkt Schmp.: 156° - 158°.

Rückgewinnung des eingesetzten Chinins

Die schwefelsaure wässrige Lösung, aus der die Carbonsäure extrahiert worden ist, wird mit einer Aufschlämmung von $Ba(OH)_2$ in H_2O alkalisch gemacht. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und gut mit H_2O gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet und danach mit Äthanol extrahiert. Das Äthanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Das so zurückgewonnene Chinin enthält noch viel Benzol und muß mehrere Tage lang im Vakuum getrocknet werden. Es werden etwa 60% des eingesetzten Chinins zurückgewonnen.

Schmp.: 171 - 174° $[\alpha]_D^{22}$: -112°

Konstanten laut Angabe des Herstellers $[\alpha]_D^{20}$:-120 bis -116°

Schmp.: 175°

Bestimmung der optischen Reinheit

Es wurden die Dimethylester des Racemats der trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure und des Enantiomeren mit S-Konfiguration durch Veresterung mit Diazomethan gebildet. Dabei zeigte der optisch aktive Ester (+)4 eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{22}$: + 135° (c = 3,7; Aceton).

Es wurden folgende ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen:

1. 28,2 mg (±) trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester in 0,4 ml $CDCl_3$
2. 28,2 mg (±) trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester und 62,5 mg Eu $(TFC)_3$ in 0,4 ml $CDCl_3$
3. 28,2 mg (±) trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester und 127.4 mg Eu $(TFC)_3$ in 1,0 ml $CDCl_3$
4. 24,6 mg (+)-(S)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester und 121,8 mg Eu $(TFC)_3$ in 0,8 ml $CDCl_3$

Es wurde die Verschiebung der $-O-CH_3$-Protonen beobachtet, da deren Singulett gut auszuwerten ist. Während sich bei Versuch 2 noch keine Aufspaltung ergab, wurde diese bei Versuch 3 mit etwa 1 Hz beobachtet, was besonders gut im gespreizten Spektrum sichtbar war. Nun wurde das Spektrum Nr. 4 aufgenommen und das betreffende Signal gespreizt, wobei vorher die Phase äußerst exakt eingestellt worden war. Es wurde die Bandenhöhe nach beiden Seiten hin in dem gleichen Abstand von der Mittellinie des Peaks gemessen, den die beiden Peaks im Spektrum Nr. 3 besaßen, also etwa 1 Hz. Dabei mußte die Bandenhöhe an beiden Seiten gemessen werden, da nicht

bekannt war, ob es sich um das Enantiomere handelte, dessen Signal zu tieferem oder zu weniger tiefem Feld verschoben wird. Der Unterschied der beiden Bandenhöhen wurde dann mit der gesamten Peakhöhe verglichen, um den prozentualen Gehalt des anderen Enantiomeren zu ermitteln. Es ergab sich bei zwei Signalaufnahmen jeweils die gleiche Bandenhöhe an beiden Seiten, was darauf schließen läßt, daß die betrachtete Substanz innerhalb der Fehlergrenzen der Methode 100%ig optisch rein war.

Darstellung von (+)(S)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (+) 5

Man erhitzt 25,5 g (+)1 (0,15 Mol) mit 200 ml Acetylchlorid unter Rückfluß solange, bis die Lösung klar wird und die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhört (ca. 3 Std.). Dann destilliert man bei Normaldruck 150 ml Acetylchlorid ab. Beim Erkalten kristallisiert (+)5 aus. Das Rohprodukt wird aus Essigester/Petroläther 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 21,6 g = 95° (d.Th.) Schmp.: 174° - 177°

Darstellung von (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dimethanol (-)27

68 mg (-)1 (0,4 mMol) werden mit Diazomethan in ätherischer Lösung verestert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der getrocknete Dimethylester wird mit 40 mg $LiAlH_4$ in 20 ml absolutem Äther 3 Std. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Das überschüssige $LiAlH_4$ wird mit

1 ml einer gesättigten NH_4Cl-Lösung 1 Std. gerührt. Es wird Na_2SO_4 zugegeben und einige Zeit weiter gerührt. Die organische Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit 3 mal 20 ml Äther gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand über eine 40 g Kieselgelsäule mit Essigester als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 46,5 mg = 78% (d.Th.) Schmp.: 59° - 60°

^{1}H-NMR-Signale:

Doppelbindungsprotonen:	5,55 ppm
$-CH_2-OH$:	3,55 ppm
übrige Protonen:	2,1 ppm - 1,2 ppm

Massenspektrum:

m^+ fehlt, 124, 106, 93, 79, 28

Darstellung von (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-monomethylester (-)3

152 mg (+)5 (1 mMol) und 28 mg Na in 10 ml absolutem Methanol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 10 ml 2n HCl aufgenommen. Die wässrige Phase wird 3x mit 10 ml Äther extrahiert, der Äther über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 162 mg = 88% (d.Th.)

^{1}H-NMR-Signale:		
	Säureproton	: 9.45 ppm
	Doppelbindungsprotonen:	5.8 ppm
	Methylesterprotonen	: 3,85 ppm
	Ringprotonen	: 2,0 bis 3,0 ppm

Darstellung von (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-1-monomethylamid (-)6

Zu 10 ml 40%iger NH_2CH_3-Lösung werden bei 0° C portionsweise 456 mg (-)5 (3 mMol) gegeben und die Lösung 4 Std. gerührt. Es wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 5 ml halbkonzentrierter HCl versetzt. Der zurückbleibende Festkörper wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 132 mg = 24% (d.Th.) Schmp.: 170° - 172°

^{1}H-NMR-Signale		
Lösungsmittel	Säureproton	: 8.75 ppm
	Doppelbindungsprotonen	: 5,6 ppm
d_5-Pyridin	Ring- und Methylamidprotonen:	3,2 bis 2,0 ppm

Darstellung von (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-N-methylimid (-) 7

92 mg (-)6 (0,5 mMol) werden mit 1 ml Acetylchlorid 2 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Hälfte des Acetylchlorids wird im Vakuum abgedampft. Beim Kühlen auf 0° C kristallisiert (-)7 aus.

Ausbeute 45 mg = 54% (d.Th.)

^{1}H-NMR-Signale:	Doppelbindungsprotonen:	5,7 ppm
	N-Methylprotonen :	2,9 ppm
	Ringprotonen :	2,9 bis 2.0 ppm

Darstellung von (-)-(R)-trans-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-1-monophenylamid (-)8

304 mg (-)5 (2 mMol) werden mit 5 ml Anilin in 10 ml absolutem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 294 mg = 60% (d.Th.) Fp.: 219° - 221° C

^{1}H-NMR-Signale :	Säureproton :	9,8 ppm
Lösungsmittel	aromatische Protonen :	7,7 bis 6,7 ppm
d_6-DMSO	Doppelbindungsprotonen :	5,7 ppm
	Ringprotonen :	3.0 bis 2.0 ppm

Darstellung von (-)-(R)-trans-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-N-phenylimid (-)9

295 mg (-)8 (1 mMol) werden mit 2 ml Acetylchlorid 4 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Hälfte des Acetylchlorids wird im Vakuum abgedampft. Beim Kühlen auf 0° kristallisiert (-)9 aus.

Ausbeute : 138 mg = 61% (d.Th.)

^{1}H-NMR-Signale: aromatische Protonen : 7,4 ppm
Doppelbindungsprotonen : 5,8 ppm
Ringprotonen : 3,0 ppm bis 2,0 ppm

Darstellung von (+)-(1S, 6S)-trans-6-Benzoyl-3-cyclohexen-1-carbonsäure (+)10

Eine Grignardlösung aus 28.2 g (0,18 Mol) Brombenzol und 4.4 g (0,18 Mol) Magnesium in 200 ml absolutem Äther wird hergestellt. Die Hälfte des Äthers wird abdestilliert und durch absolutes Benzol ersetzt. Die Lösung tropft man während einer Stunde unter Rühren zu einer kalten Suspension von 21,2 g (+)5 (0,14 Mol) in 250 ml absolutem Benzol. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei leicht. Dann erhitzt man eine Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 140 g Ammoniumchlorid in 500 ml Wasser zugetropft und mit 2n Salzsäure angesäuert. Es wird gut geschüttelt, und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Lösung extrahiert man 3x mit je 100 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen schüttelt man 3x mit jeweils 15 g Natriumcarbonat in je 150 ml Wasser. Die wässrige Phase wird 2x mit je 50 ml Äther gewaschen, und man säuert mit 2n Salzsäure an. Das ausgeschiedene Produkt extrahiert man zuerst mit 300 ml Äther/Benzol 1:1 und dann noch 3x mit je 150 ml Äther/Benzol-Gemisch 1:1. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.
Ausbeute 23,1 g = 72% (d.Th.) Schmp.: 98° - 100°

Darstellung von (+)-(1S,6R)-trans-6-Benzyl-3-cyclohexen-1-carbonsäure (+)11

Man stellt zunächst amalgamiertes Zink her. 60 g Zinkspäne, 3 g Quecksilber-II-chlorid, 3 ml konzentrierte Salzsäure und 60 ml Wasser werden fünf Minuten geschüttelt. Man dekantiert die Flüssigkeit ab und verwendet das amalgamierte Zink sofort weiter.

Man erhitzt 23,0 g (+)10 (0,1 Mol), das amalgamierte Zink, 50 ml Toluol, 25 ml Eisessig, 25 ml Wasser und 70 ml konzentrierte Salzsäure 8 Stunden unter Rückfluß, wobei jede Stunde 5 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt werden. Nach dem Abkühlen trennt man die Phasen und extrahiert die wässrige 3x mit je 150 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel sehr sorgfältig am Rotationsverdampfer ab. Den enstandenen Festkörper kristallisiert man zunächst aus 50%igem Äthanol und danach aus Petroläther (80°-110°) um.
Ausbeute: 10,8 g = 48% (d.Th.) Schmp.: 74° - 76°

Darstellung von (+)-(1S,3S,4S,6S)-trans-6-Benzyl-3,4-dibrom-cyclohexan-1-carbonsäure (+)12

Man löst 10,8 g (+)11 (0,05 Mol) in 600 ml Methylenchlorid und kühlt auf -70°. Dazu tropft man unter Rühren während 30 Minuten 8 g Brom in 150 ml Methylenchlorid. Das Lösungsmittel zieht man am Rotationsverdampfer im Vakuum ab, versetzt nochmals mit etwas Methylenchlorid und zieht wiederum ab. Man kristallisiert aus 50% Äthanol um.
Ausbeute: 13,9 = 74% (d.Th.)

Darstellung von (+)-(2S,3S,4aS,9aS)-2,3-Dibrom-1,2,3,4,4a,9,9a,10-octahydroanthracen-9-on (+)13

Man gibt unter Feuchtigkeitsausschluß zu 13,2 g (+)12 (0,035 Mol) in 35 ml absolutem Äther, 7,6 ml Thionylchlorid und einen Tropfen Pyridin hinzu. Man läßt 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt danach 10 Minuten unter Rückfluß. Das Lösungsmittel destilliert man ab, fügt 40 ml absolutes Benzol zu und kühlt auf 0°.

Dazu tropft man unter Rühren 8,4 ml Zinn-IV-chlorid in 35 ml absolutem Benzol, so daß die Temperatur nicht über 5° ansteigt. Nach einer Stunde wird eine Mischung von 15 ml konzentrierter Salzsäure und 15 ml Äther langsam zugetropft. Die Phasen werden getrennt, und man wäscht die organische Phase nacheinander mit 50 ml 5%-iger Salzsäure, 5%iger Natronlauge und 2x mit je 50 ml Wasser. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Man kristallisiert aus Toluol/Äthanol 1:1 um.
Ausbeute: 7,7 g = 61% (d.Th.) Schmp.: 175° - 179°

Darstellung von (+)-(4aR,9aS)-trans-1,4,4a,9,9a,10-Hexahydroanthracen-9-on (+)14

Man erhitzt 7,1 g (+)13 (20 mMol) in 150 ml Benzol und 30 ml Methanol mit 13 g Zinkstaub 2 Stunden unter Rückfluß. Man filtriert die Lösung und wäscht 2x mit je 50 ml 20%iger Salzsäure und 2x mit je 50 ml Wasser. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Man kristallisiert

aus 50%igem Aceton um.

Ausbeute: 2,8 g = 71% (d.Th.) Schmp.: 110° - 112°

Die Verbindungen 10, 11, 12, 13 und 14 wurden jeweils auch vom anderen Enantiomeren dargestellt. Ihre spektroskopischen Daten sind in meiner Diplomarbeit[31] beschrieben.

Darstellung von (-)-(4aR, 9aR)-trans-1,4,4a,9,9a,10-Hexahydroanthracen (-)15

Man stellt zunächst wiederum amalgamiertes Zink her. Man schüttelt 6,25 g Zink, 325 mg Quecksilber-II-chlorid, 6,25 ml Wasser und 0,35 ml konzentrierte Salzsäure 5 Minuten, dekantiert und verwendet das amalgamierte Zink sofort weiter.

Man erhitzt 1,98 g (+)14 (10 mMol), das amalgamierte Zink, 10 ml Toluol, 2,5 ml Eisessig, 2,5 ml Wasser und 7,5 ml konzentrierte Salzsäure 8 Stunden unter Rückfluß. Jede Stunde setzt man 0,5 ml konzentrierte Salzsäure zu. Nach dem Abkühlen trennt man die Phasen und extrahiert die wässrige 3x mit je 20 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Das Rohprodukt trennt man über eine 400 g-Säule mit Kieselgel und Petroläther (60°-80°) als Laufmittel.

Ausbeute: 1,02 g = 56% (d.Th.)

^{1}H-NMR-Signale: aromatische Protonen : 6,9 ppm
Doppelbindungsprotonen: 5,7 ppm
übrige Protonen : 3,0 bis 1,3 ppm

MS: 184, 142, 129, 104, 91, 77

Darstellung von (-)-(2R, 4aR, 9aS)-2-Chlor-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (-)16

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von (-)15 entsteht (-)16. Nachdem (-)15 mit Petroläther (60^{o}-80^{o}) eluiert worden ist, setzt man dem Petroläther 1% Aceton zu und eluiert dann (-)16.

Schmp.: 116^{o} - 118^{o}

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	6,8 ppm
Proton neben Cl	:	4,4 ppm
übrige Protonen	:	2,9 bis 1,0 ppm

MS: 222, 220, 184, 142, 129

UV (Acetonitril):

273 nm	(ε = 815)
265 nm	(ε = 875)
212 nm	(ε = 7880)

Darstellung von (+)-(4aS, 9S, 9aS)-trans-1,4,4a,9,9a,10-Hexahydroanthracen-9-ol (+)17

Zu 80 mg $LiAlH_4$ (2 mMol) in 30 ml absolutem Äther werden 792 mg (-)14 (4 mMol) in 30 ml absolutem Äther unter Rühren zugetropft, so daß der Äther mäßig stark siedet. Danach wird 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird auf 0^{o} gekühlt, und es werden erst 20 ml Eiswasser und da-

rauf 10 ml 2n H_2SO_4 zugetropft. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Lösung mit mit 3x 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird über eine 200 g Kieselgel-Säule mit Benzol + 1% Aceton als Laufmittel von unumgesetztem Ausgangsprodukt getrennt.

Ausbeute: 598 mg = 73% (d.Th.) Schmp.: 123° - 124°

Schmp. Racemat : 129° - 132°

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	7,8 bis 7,0 ppm
Doppelbindungsprotonen:		5,8 ppm
Proton neben OH	:	4,5 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,3 ppm

MS: 200, 182, 104, 91, 77

IR: keine Ketonbande, aber freies und gebundenes OH bei 3600 cm^{-1} und 3450 cm^{-1}

UV (Acetonitril): 274 nm (ε = 480)

264 nm (ε = 525)

211 nm (ε = 8620)

Darstellung von (-)-(2R,3R,4aR,9S,9aR)-trans-2,3-Dibrom-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-9-ol (-)18

Zu 40 mg (+)17 (0,2 mMol) in 10 ml CH_2Cl_2

werden bei 0^{o} C unter Rühren 20 mg Brom (0,225 mMol) in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Äthanol 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 42 mg = 58% (d.Th.) Schmp.: 214^{o} - 215^{o}

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	7,0 ppm
Protonen an C-2 und C-3:		4,7 ppm
Proton an C-9	:	4,4 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,8 ppm

MS: 362, 360, 358, 344, 342, 340, 281, 279, 263, 261

Darstellung von (+)-(2s,3S,4aS,9aS)-trans-2,3-Dibrom-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (+)19

Zu 61 mg (-)15 (0,33 mMol) in 10 ml Methylenchlorid werden bei 0^{o} C 56 mg Brom (0,35 mMol) in 1o ml Methylenchlorid zugetropft. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Äthanol 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 70 mg = 53% (d.Th.) Schmp.: 202^{o} - 203^{o}

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen:		6,9 ppm
Protonen neben Br	:	4,6 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,4 ppm

UV (iso-Octan) : 274 nm (ε = 835)
266 nm (ε = 580)
218 nm (ε = 8840)
213 nm (ε = 10110)
210 nm (ε = 9940)

Darstellung von (-)-(2R,3S,4aS,9aS)-2,3-Epoxy-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (-)20

Zu 276 mg (-)15 (1,5 mMol) werden 4,3 ml einer 0,39 molaren Lösung von Perbenzoesäure in Äther gegeben. Die Lösung wird 24 Std. bei Raumtemperatur belassen und danach 2 mal mit je 5 ml 5% KOH 2 mal mit je 5 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird über eine 100 g Kieselgel-Säule mit Benzol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 110 mg = 55% (d.Th.) Schmp.: 107° - 109°

^{1}H-NMR-Signale: aromatische Protonen : 7,8 ppm
Protonen an C-2 und C-3: 3,1 ppm
übrige Protonen : 3,0 bis 1,2 ppm

MS: 200, 182, 104, 91

Darstellung von (-)-(2R,4aR,9aS)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-2-ol (-)21

66 mg (-)20 (0,33 mMol) werden mit 38 mg $LiAlH_4$ in 30 ml absolutem Äther unter Feuchtigkeits-

ausschluß und Rückfluß gekocht. Um das überschüssige $LiAlH_4$ zu zerstören, werden zuerst 10 ml Eiswasser, danach 10 ml 2n H_2SO_4 zugetropft. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige wird mit 2x je 10 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Substanz wird über eine 50 g Kieselgelsäule mit Benzol +3% Aceton gereinigt.

Ausbeute: 31 mg = 47% (d.Th.)

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	7,0 ppm
Proton an C-2	:	4,1 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,2 ppm

MS: 202, 184, 142, 104, 91

Darstellung von (-)-(2R,4aR,9aS)-2-Acetoxy-trans-1,2,3,4,-4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (-)22

20 mg (-)21 (0,1 mMol) werden in 10 ml absolutem Benzol mit 0,5 ml Acetylchlorid 3 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Lösung wird 2x mit je 10 ml eiskalter 5%iger Natronlauge und 2x mit je 10 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird über eine 30 g Kieselgelsäule mit Benzol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 21 mg = 86% (d.Th.) Schmp.: 85° - 87°

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	7,0 ppm
Proton an C-2	:	5,1 ppm
Acetylprotonen	:	2,0 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,2 ppm

MS: 244, 184, 142, 129, 104, 91, 43

Darstellung von (-)-(2S,3S,4aS,9aS)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen-2,3-diol (-)23

Zu 92 mg (-)15 (0,5 mMol) wird eine Mischung von 0,1 ml 35% H_2O_2; 0,6 ml Ameisensäure und 0,1 ml H_2O gegeben. Die Lösung wird 1 Std. auf 40° erwärmt und 12 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Mischung wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40° C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 5 ml 50%iger Natronlauge 30 Min. auf 40° erhitzt. Die wässrige Phase wird 4x mit je 10 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird über eine 100 g Kieselgelsäule mit Essigester als Laufmittel getrennt. Man erhält zwei Produkte, wovon das erste (-)23 ist.

(-)23: Ausbeute: 41 mg = 38% (d.Th.) Schmp.: 197° - 199°

Zweites Produkt: Ausbeute: 23 mg Schmp.: 161° - 163°

(-)23:

^{1}H-NMR-Signale:

Lösungsmittel

d_6-Aceton

aromatische Protonen	: 7,0 ppm
Protonen an C-2 und C-3:	3,9 ppm
übrige Protonen	: 3,0 bis 1,2 ppm

^{13}C-NMR-Signale:

C-1, C-4	32,9 ppm
C-4a, C-9a	35,9 ppm
C-9, C-10	37,8 ppm
C-2 und C-3	70,3 ppm
aromatische C	125,9 ppm, 129,2 ppm, 137,4 ppm

UV (Äthanol):

273 nm (ε = 1390)

266 nm (ε = 1140)

211 nm (ε = 18990)

IR: ν_{OH}: 3631 cm^{-1}

Zweites Produkt:

^{1}H-NMR-Signale:

Lösungsmittel

d_6-Aceton

aromatische Protonen	: 7,0 ppm
Protonen an C-2 und C-3:	3,6 ppm
übrige Protonen	: 3,0 bis 1,2 ppm

^{13}C-NMR-Signale:

C-1, C-4, C-4a	30,3 ppm, 33,0 ppm, 33,7 ppm
C-9, C-9a, C-10	35,2 ppm, 35,4 ppm, 38,3 ppm
C-2 und C-3	71,7 ppm, 76,4 ppm
aromatische C	125,9 ppm (doppelte Intensität)
	129,4 ppm, 129,7 ppm, 135,2 ppm,
	135,8 ppm

IR: ν_{OH} : 3629 cm^{-1} und 3601 cm^{-1}

MS: ((-)23 und zweites Produkt)

218, 200, 182, 129, 104, 91

Darstellung von (+)-(2S,3S,4aS,9aS)-trans-2,3-Diacetoxy-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (+)24

22 mg (-)23 (0,1 mMol) werden in 10 ml absolutem Benzol mit 0,5 ml Acetylchlorid 3 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Lösung wird 2x mit je 10 ml eiskalter 50%iger Natronlauge und 2x mit je 10 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird über eine 30 g Kieselgel Säule mit Benzol + 1% Aceton als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 22 mg = 73% (d.Th.) Schmp.: 184° - 186°

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	: 6,9 ppm
Protonen an C-2 und C-3	: 4,9 ppm
Acetylprotonen	: 2,0 ppm
übrige Protonen	: 3,0 bis 1,2 ppm

MS: 302, 242, 200, 182, 104, 91, 43

UV (iso-Octan):

273 nm (ε = 508)

265 nm (ε = 524)

210 nm (ε = 9524)

Acetylierung des Nebenproduktes von (-)23

22 mg des Nebenproduktes (0,1 mMol) werden in 10 ml absolutem Benzol mit 0,5 ml Acetylchlorid 3 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Lösung wird mit je 10 ml eiskalter 5%iger Natronlauge und 2x mit je 10 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird über eine 30 g Kieselgelsäule mit Benzol +1% Aceton als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 18 mg = 63% (d.Th.) Schmp.: 137° - 139°

^{1}H-NMR-Signale:

aromatische Protonen	:	6,9 ppm
Protonen neben O-Acetyl	:	4,9 ppm
Acetylprotonen	:	2,0 bis 1,95 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,0 ppm

MS: 302, 242, 200, 182, 104, 91, 43

Darstellung von (-)-(2R,3S,4aS,9aS)-trans-1,2,3,4,4a,9,9a-10-Octahydroanthracen-2,3-diol (-)25

300 mg Osmiumtetroxyd (1,18 mMol) und 184 mg (-)15 (1 mMol) in 10 ml absolutem Äther werden 48 Std. bei Raumtemperatur belassen. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen und 10 ml Dioxan zugegeben. Dazu wird eine Lösung von 3 g Mannit und 3 g Kaliumhydroxyd in 15 ml H_2O gegeben und 6 Std. gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige 3mal mit je 10 ml Äther extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird über eine 50 g Kieselgelsäule mit Essigester als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 53 mg = 25% (d.Th.) Schmp.: 200° - 202°

^{1}H-NMR-Signale:	aromatische Protonen	: 7,1 ppm
Lösungsmittel	Protonen an C-2 und C-3:	4,3 ppm
d_5-Pyridin	übrige Protonen	: 3,0 bis 1,2 ppm

^{13}C-NMR-Signale:

C-1, C-4, C-4a	31,9 ppm
C-9, C-9a, C-10	36,5 ppm, 37,1 ppm, 37,5 ppm (doppelte Intensität), 39,3 ppm
C-OH (axial)	70,0 ppm
c-OH (äquatorial)	71,1 ppm
aromatische C	125,9 ppm, 129,1 ppm, 137,1 ppm

MS: 218, 200, 182, 104, 91

UV (Äthanol): 273 nm (ε = 640)
265 nm (ε = 640)

IR: ν_{OH}: 3624 cm^{-1}
3587 cm^{-1}

Darstellung von (-)-(2R ,3S ,4aS,9aS)-2,3-Diacetoxy-trans-1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroanthracen (-)26

22 mg (-)25 (0,1 mMol) werden in 10 ml absolutem Benzol mit 0,5 ml Acetylchlorid 3 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Lösung wird 2 mal mit je 10 ml eiskalter Natronlauge und 2 mal mit je 10 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird über eine 30 g Kieselgelsäule mit Benzol + 1% Aceton als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 23 mg = 76% (d.Th.) Schmp.: 123° - 125°

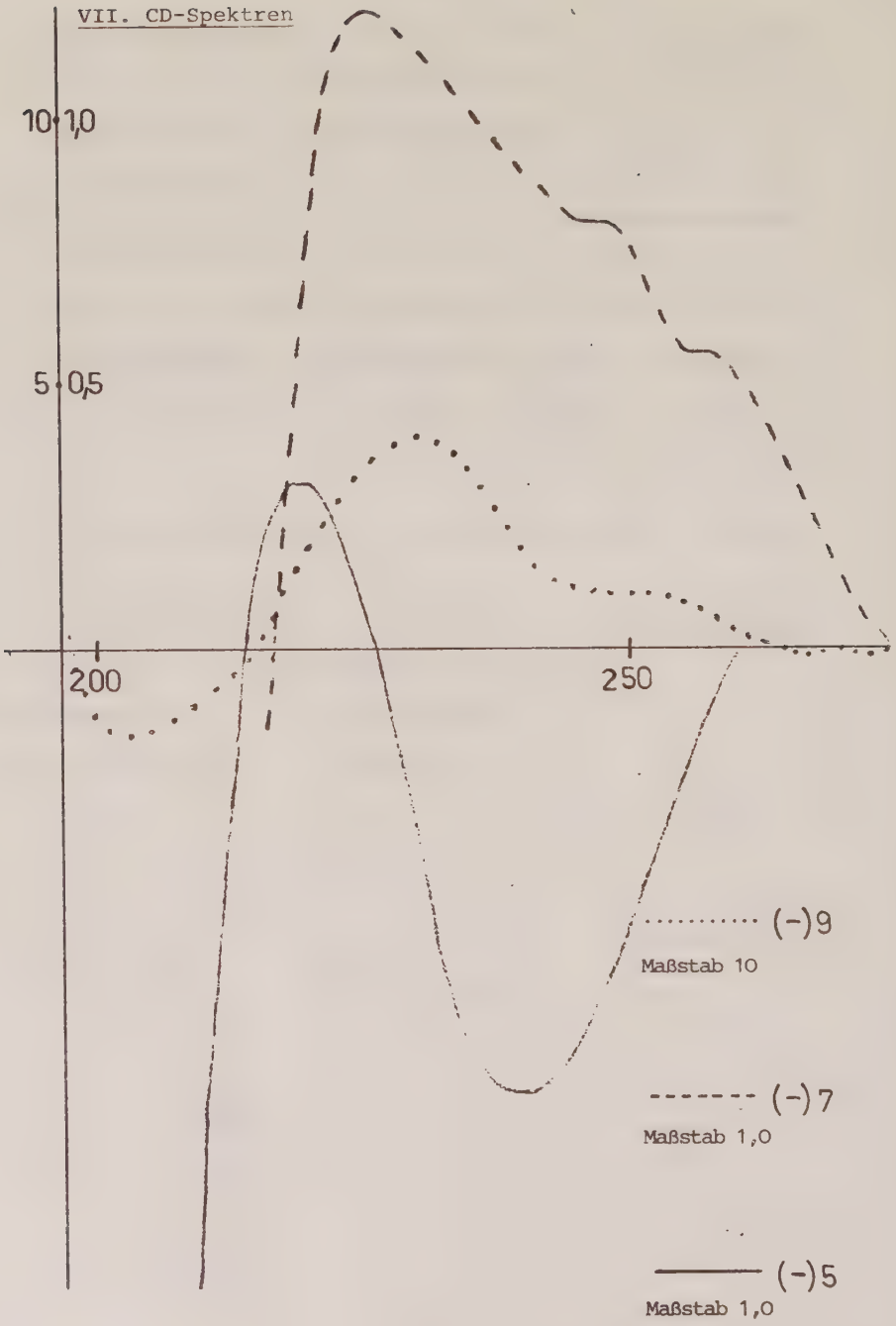
^{1}H-NMR-Signale:

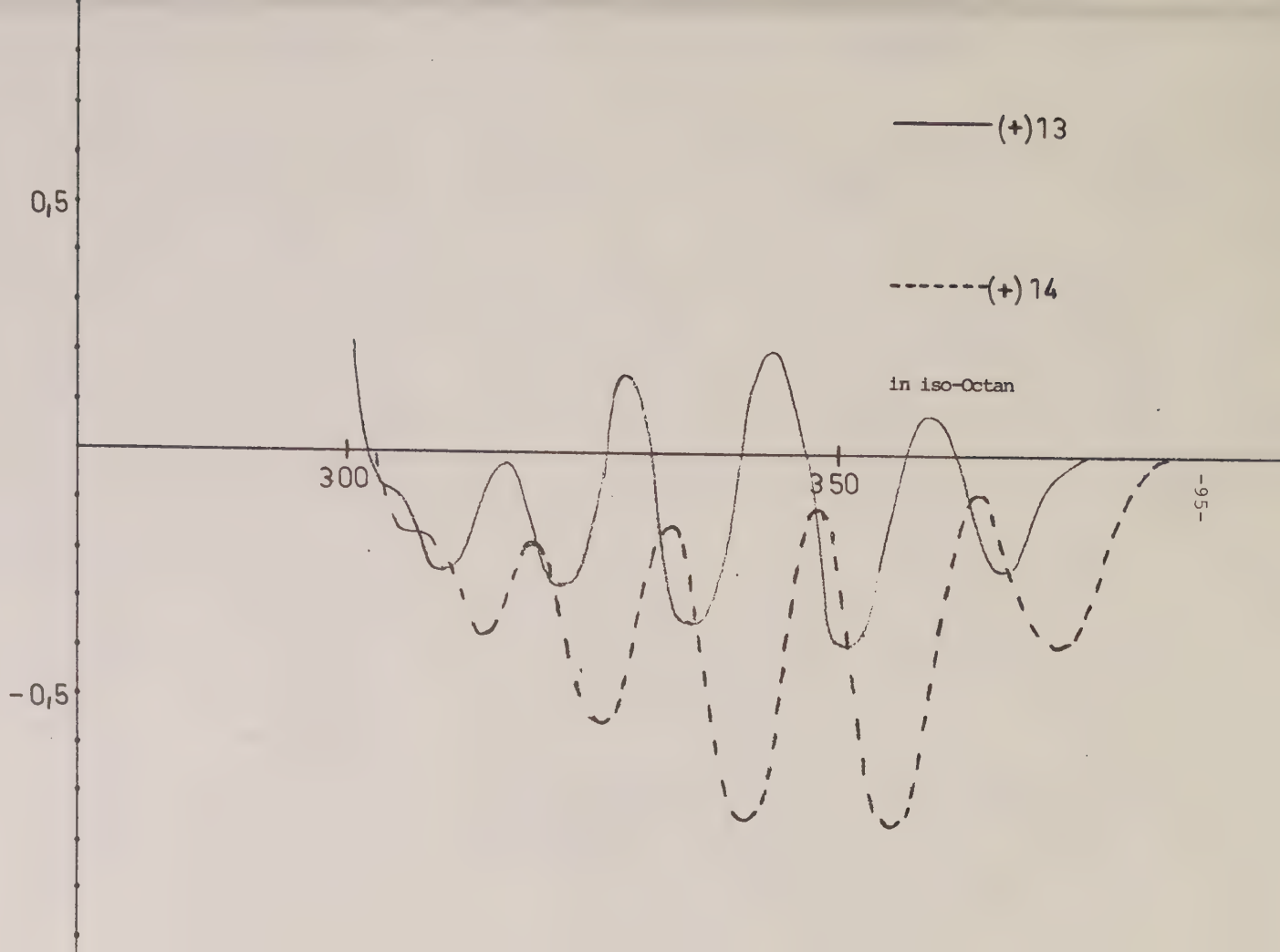
aromatische Protonen	:	7,95 ppm
Protonen an C-2 und C-3:		5,0 ppm
Acetylprotonen	:	2,0 bis 1,92 ppm
übrige Protonen	:	3,0 bis 1,2 ppm

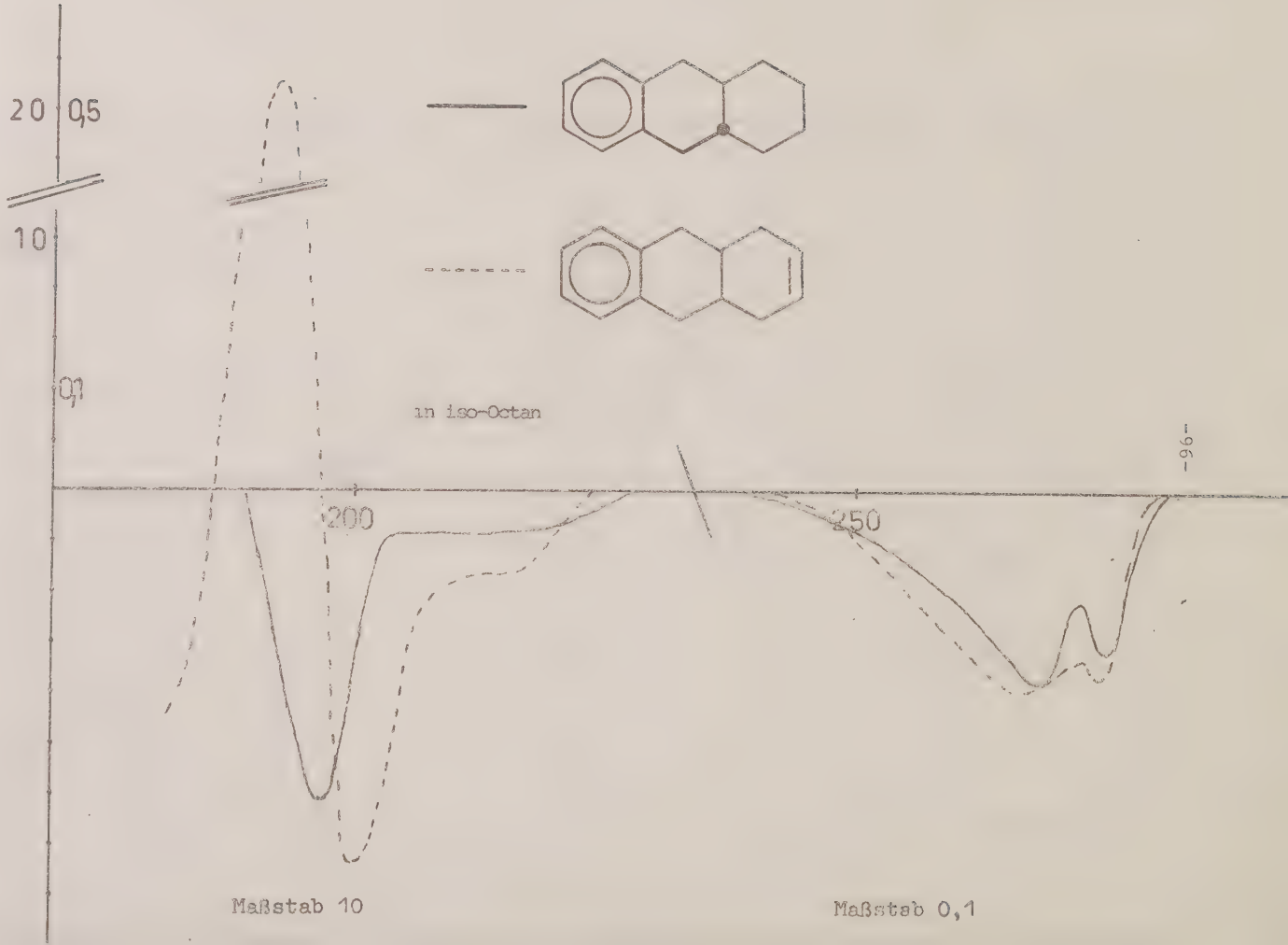
MS: 302, 242, 200, 182, 129, 104, 91

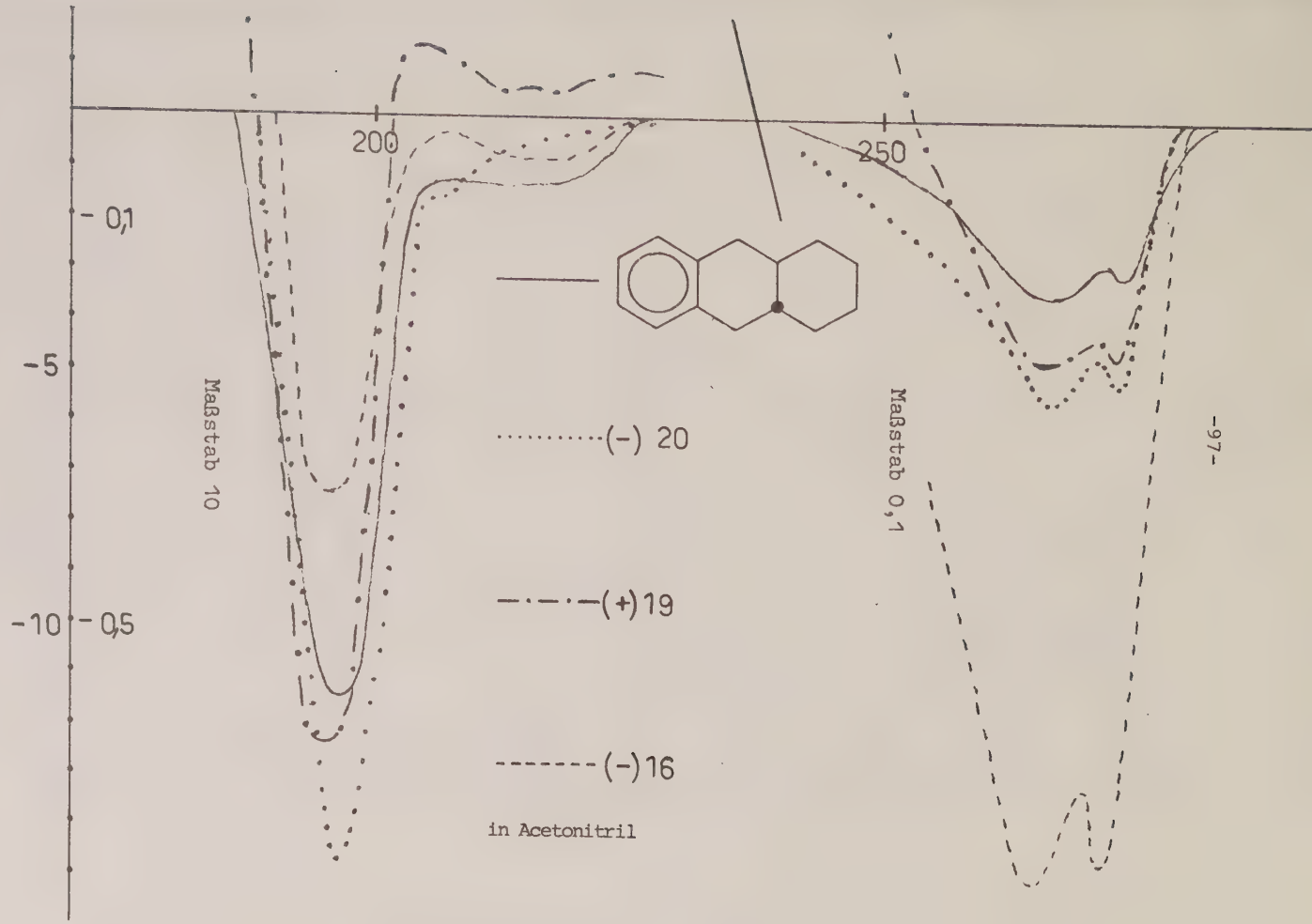
UV (Acetonitril): 273 nm (ε = 470)
265 nm (ε = 540)

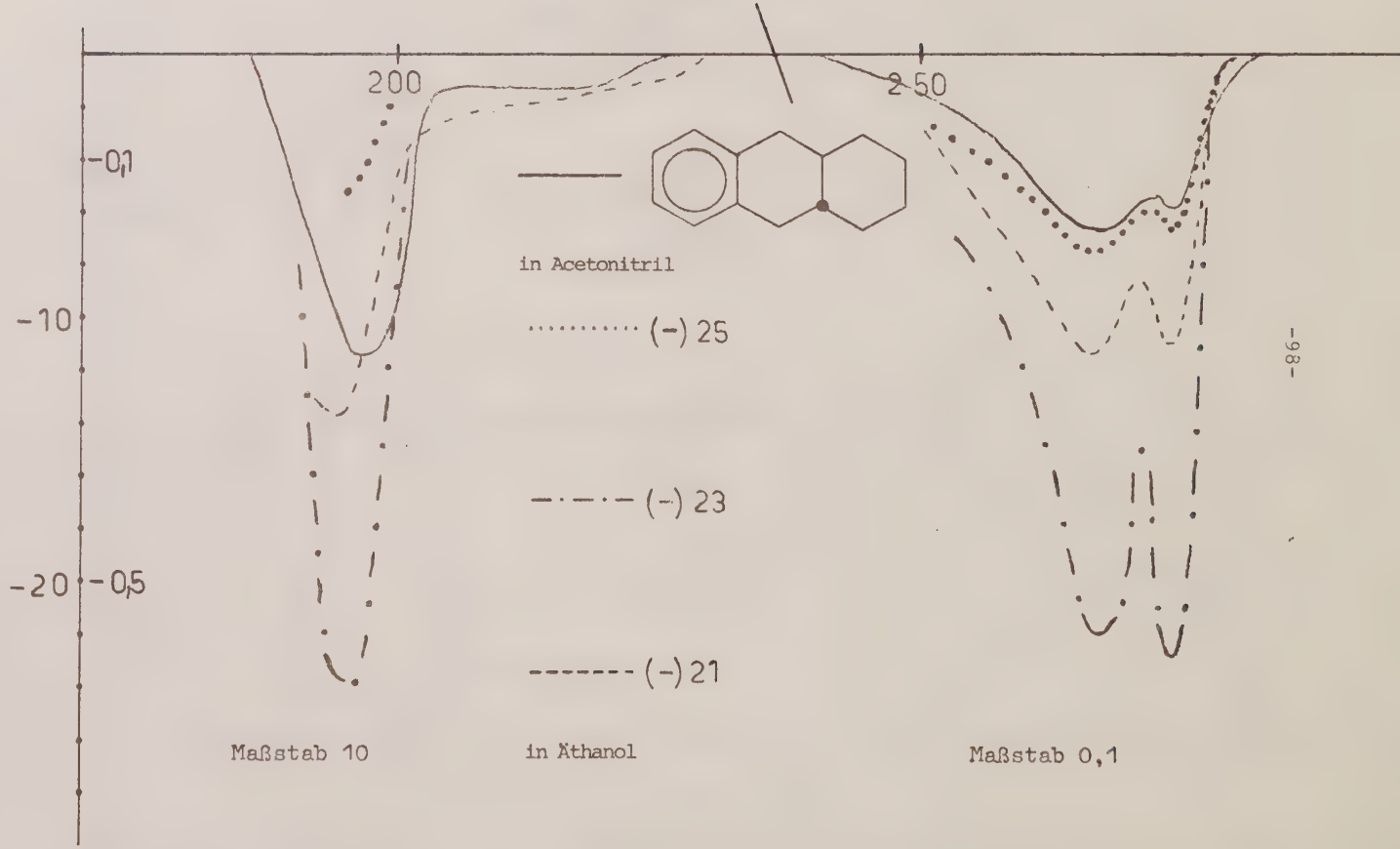
VII. CD-Spektren

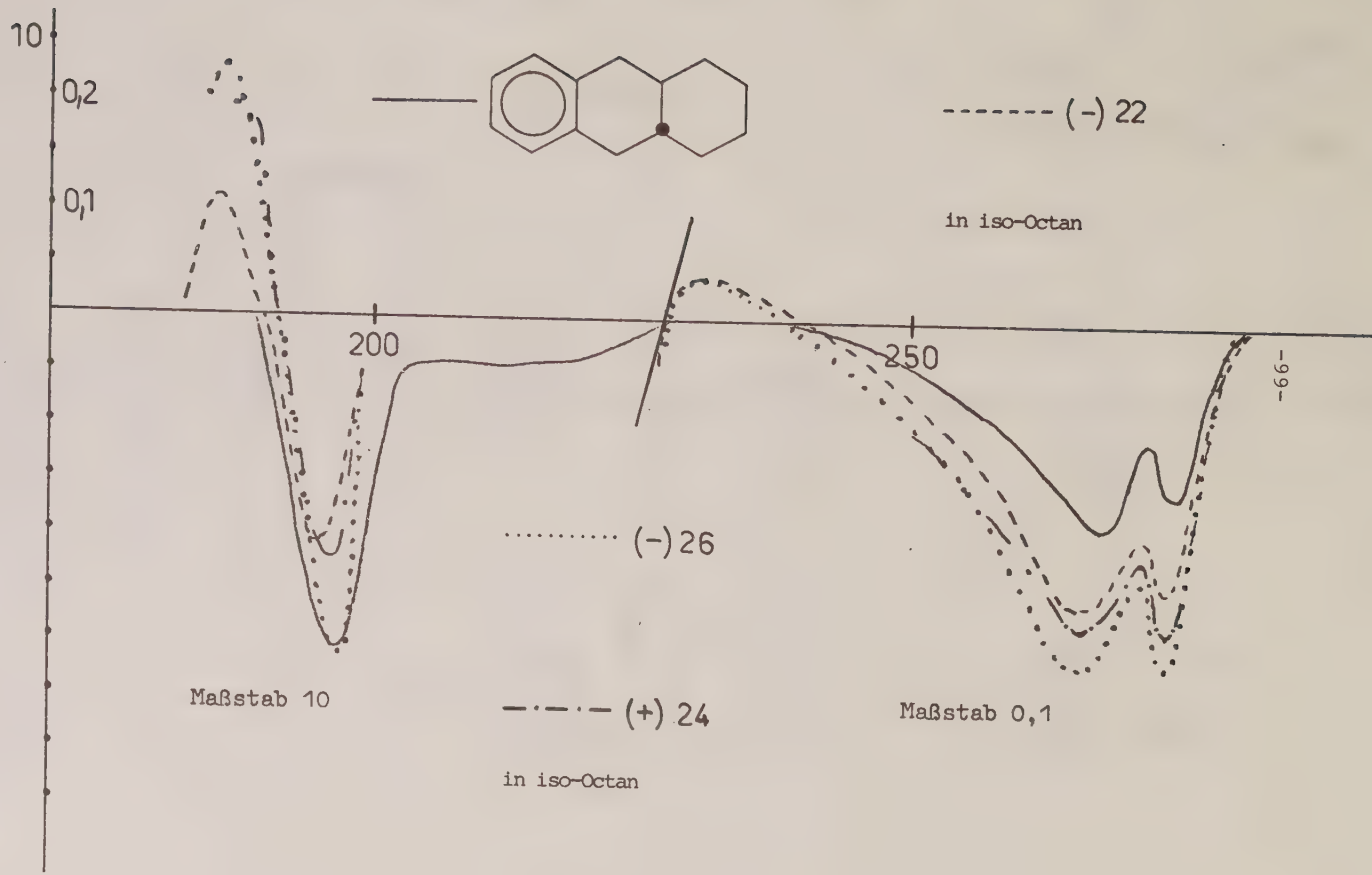


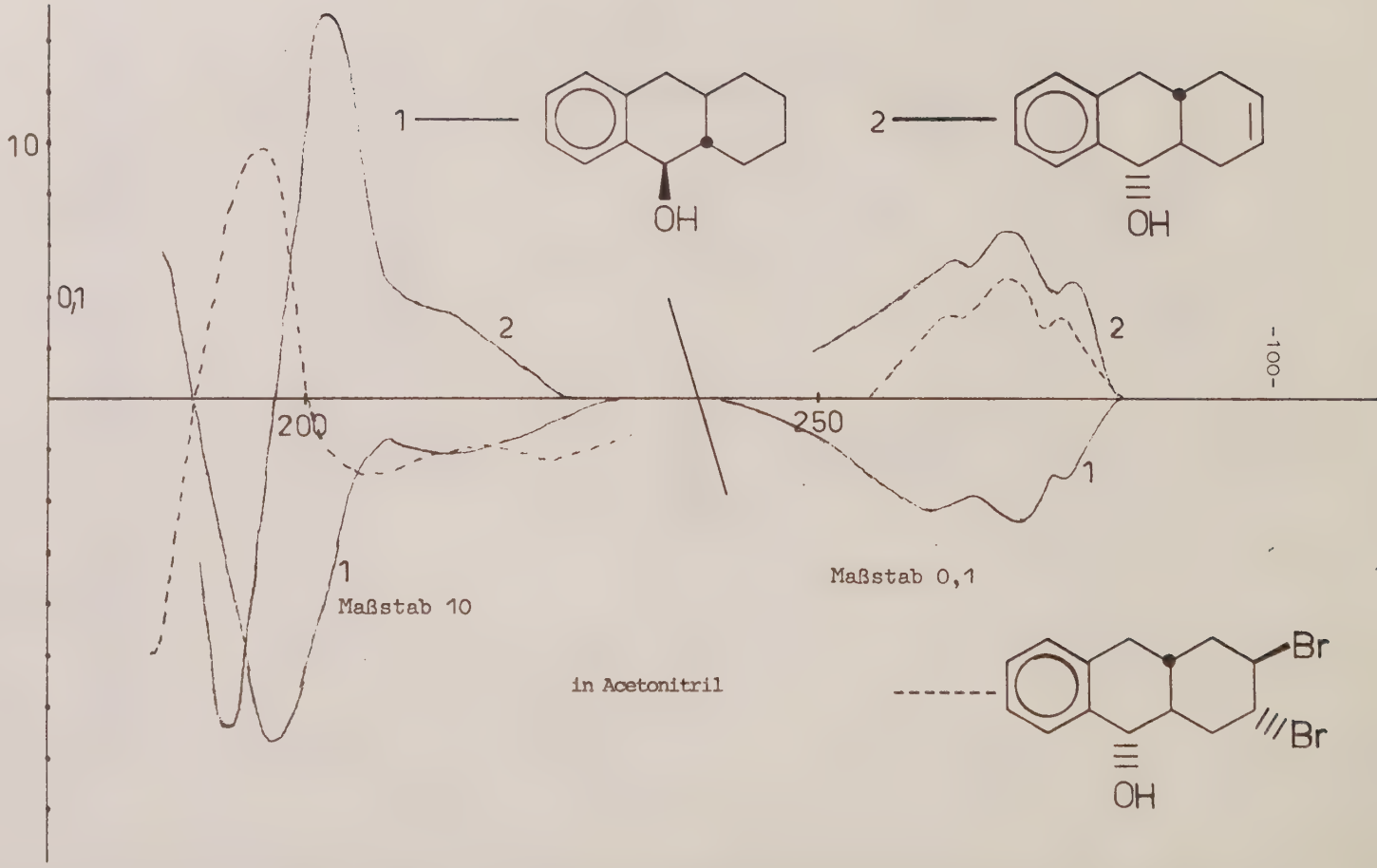

(+)13
(+)14
in iso-Octan
0,5
-0,5
300
350


20
0,5
10
0,1
in iso-Octan
200
250
Maßstab 10
Maßstab 0,1


200
250
- 0,1
-5
-10
- 0,5
Maßstab 10
Maßstab 0,1
(-) 20
(+)19
(-)16
in Acetonitril


200
250
-0,1
-10
-20
-0,5
in Acetonitril
(-) 25
(-) 23
(-) 21
Maßstab 10
in Äthanol
Maßstab 0,1


10
0,2
0,1
200
250
(-) 22
in iso-Octan
(-) 26
(+) 24
in iso-Octan
Maßstab 10
Maßstab 0,1


10
0,1
200
250
1
2
OH
OH
Br
Br
Maßstab 10
Maßstab 0,1
in Acetonitril

VIII. Tabellen

Tabelle 1 : spezifische Drehwerte

(Lösungsmittel: Aceton Ace, Äthanol Äth, Chloroform Chl)

Substanz	$[\alpha]_D^{22}$	$[\alpha]_{578nm}^{22}$	$[\alpha]_{546nm}^{22}$	$[\alpha]_{436nm}^{22}$	$[\alpha]_{365nm}^{22}$	c[g/100ml]	LM
(-) 1	-154,5	-160,0	-183,6	-314,5	-495	3,5	Äth
(-) 3	-116,2	-121,5	-137,0	-235	-369	3,3	Äth
(-) 5	-140,3	-148,2	-168,5	-291	-470	2,9	Ace
(-) 6	-102,5	-106,3	-120,7	-193	-314	3,45	Äth
(-) 7	-72,6	-74,8	-78,9	-134,5		2,95	Ace
(-) 8	-76,5	-79,4	-88,7	-136,7	-177	3,0	Äth
(-) 9	-71,4	-74,1	-83,2	-131,5	-186	3,4	Ace
(+) 10	+127,9	+133,5	+151,9	+261	+450	2,95	Chl
(+) 11	+46,1	+48,1	+54,4	+96,4	+135,3	2,85	Ace
(+) 12	+57,2	+59,9	+68,2	+120	+195	3,4	Ace
(+) 13	+51,1	+53,6	+61,3	+101	-38,7	3,2	Chl
(+) 14	+97,6	+101,7	+114	+150	-254	2,9	Chl
(-) 15	-28,0	-29,2	-33,6	-62,6	-112,3	2,6	Chl
(-) 16	-69,5	-72,8	-83,1	-146		3,0	Chl
(+) 17	+26,9	+28,5	+45,1	+38,2	+157	2,15	Chl
(-) 18	-8,6	-9,5	-11,1	-20,5	-48,7	0,79	Chl

Tabelle 1 : spezifische Drehwerte Forts.

Substanz	$[\alpha]_D^{22}$	$[\alpha]_{578nm}^{22}$	$[\alpha]_{546nm}^{22}$	$[\alpha]_{436nm}^{22}$	$[\alpha]_{365nm}^{22}$	c[g/100ml]	LM
(+) 19	+10,8	+12,3	+14,2	+28,1	+53,5	0,26	Ace
(-) 20	-46,6	-48,6	-56,4	-102,3	-176	2,4	Chl
(-) 21	-116,5	-121,5	-139	-243	-394	1,75	Chl
(-) 22	-72,0	-75,1	-85,2	-149	-240	1,15	Chl
(-) 23	-62,4	-65,1	-74,4	-131	-223	2,85	Äth
(+) 24	+9,6	+10,3	+11,5	+16,9	+19,6	1,1	Chl
(-) 25	-59,8	-62,1	-70,6	-124	-205	0,44	Äth
(-) 26	-25,9	-26,9	-31,1	-56,0	-95,5	1,45	Chl
(-) 27	-79,8	-83,4	-94,4	-158	-242	4,0	Ace

Tabelle 2 : CD - Werte

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 1	Acetonitril	215	-0,48	1,138
		192	+4	
	Äthanol	239	+0,02	0,584
		218	-0,12	
		194	+3	
	Äthanol	238	+0,02	0,059
(-) 1	Acetonitril	215	+0,65	0,566
	Äthanol	242	-0,02	0,501
		220	+0,15	
		191	-5,54	
		189	-6,39	
	Äthanol	238	-0,02	4,470
		217	+0,12	
	Acetonitril/	241	-0,01	0,533
	Äthanol 4:1	216	+0,26	
	Acetonitril/	242	-0,01	0,541
	Äthanol 1:4			
(-) 2	Acetonitril	212	+0,81	0,535
		191	-3,10	
	Äthanol	240	-0,01	0,508
		214	+0,38	
		191	-4,98	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 4	Äthanol	210	-0,94	0,791
		193	+5,14	
(-) 5	Acetonitril	239	-0,68	0,534
		217	+0,25	
(-) 6	Acetonitril	212	+1,2	0,569
		195	+7,6	
(-) 7	Acetonitril	256	+0,55	0,506
		246	+0,80	
		225	+1,25	
		201	-1,63	
		186	+3,20	
(-) 8	Acetonitril	281	-0,13	0,482
		274	-0,13	
		237	+3,16	
		208	-0,76	
		199	+6,94	
		185	-8,75	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(-) 9	Acetonitril	272	-0,16	0,502
		266	-0,08	
		246	+1,15	
		230	+3,97	
		203	-1,57	
		189	+4,97	
(+) 10	iso-Octan	369	+0,02	0,411
		363	-0,01	
		350	+0,14	
		336	+0,37	
		324	+0,46	
		314	+0,37	
		306	+0,25	
		280	+0,55	
	Acetonitril	370	+0,01	0,475
		358	-0,05	
		343	-0,04	
		332	+0,09	
		319	+0,17	
		309	+0,15	
		281	+0,65	
		240	-8,16	
		204	+6,02	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 10	Äthanol	361	-0,02	0,421
		350	+0,03	
		332	+0,19	
		321	+0,32	
		315	+0,32	
		282	+0,63	
		242	-7,53	
		204	+5,82	
(+) 11	iso-Octan	269	-0,06	0,422
		262	-0,06	
		258	-0,03	
		229	-0,07	
		224	-0,07	
		217	+0,32	
		214	+0,16	
		204	-1,27	
		191	-16,5	
	Acetonitril	268	-0,06	0,543
		262	-0,06	
		256	-0,01	
		217	+1,03	
		214	+0,71	
		199	-1,20	
		191	-16,3	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 11	Äthanol	268	-0,08	0,443
		262	-0,08	
		256	-0,05	
		232	+0,03	
		217	+1,21	
		214	+0,97	
		190	-19,7	
(+) 12	Acetonitril	274	+0,01	0,455
		266	+0,02	
		258	+0,04	
		251	+0,07	
		246	+0,08	
		226	-0,11	
		217	+1,67	
		213	+1,93	
		206	+2,05	
		198	+2,13	
	Äthanol	273	+0,02	0,240
		266	+0,04	
		258	+0,06	
		245	+0,14	
		242	+0,14	
		226	-0,07	
		206	+3,34	
		200	+3,58	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 13	iso-Octan	367	-0,24	0,501
		359	+0,08	
		351	-0,38	
		343	+0,21	
		335	-0,34	
		328	+0,16	
		322	-0,27	
		310	-0,24	
		304	-0,07	
		294	+1,84	
		285	+1,80	
		260	+0,21	
		247	-1,06	
		244	-1,39	
		239	-1,47	
		235	-1,04	
		217	+3,19	
		204	-5,0	
		191	+7,2	
	Acetonitril	359	-0,29	0,481
		344	-0,57	
		329	-0,67	
		316	-0,65	
		310	-0,48	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(+) 13	Acetonitril	294	+1,89	0,481
		289	+1,91	
		261	+0,30	
		246	-0,19	
		243	-0,32	
		240	-0,30	
		217	+2,15	
		207	-3,63	
		202	-2,87	
		191	+7,3	
		187	+5,0	
(+) 14	iso-Octan	373	-0,39	0,297
		356	-0,76	
		341	-0,75	
		326	-0,55	
		314	-0,37	
		307	-0,16	
		296	+1,92	
		287	+1,99	
		250	+3,25	
		244	+3,60	
		220	+1,35	
		204	-18,2	
		186	+5,9	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[mg/g]
(+) 14	Acetonitril	363	-0,43	0,418
		348	-0,90	
		334	-1,01	
		322	-0,85	
		314	-0,58	
		294	+2,11	
		289	+2,20	
		252	+3,92	
		250	+3,98	
		229	-0,13	
		219	+0,76	
		204	-16,0	
		186	+9,8	
(-) 15	iso-Octan	274	-0,19	0,420
		266	-0,20	
		211	-3,40	
		200	-14,9	
		192	+21,1	
		181	-9,3	
	Acetonitril	274	-0,15	0,315
		266	-0,17	
		208	-3,95	
		199	-8,4	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(-) 15	Acetonitril	190	+7,4	0,315
		180	-5,1	
(-) 16	Acetonitril	273	-0,73	0,447
		266	-0,75	
		217	-0,92	
		196	-7,5	
		186	+1,07	
(+) 17	iso-Octan	275	+0,12	0,426
		269	+0,16	
		264	+0,13	
		214	+2,58	
		201	+19,9	
		192	-12,9	
	Acetonitril	275	+0,12	0,321
		269	+0,16	
		264	+0,13	
		214	+3,31	
		202	+15,2	
		193	-12,7	
(-) 18	Acetonitril	274	+0,08	0,535
		269	+0,12	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	$\Delta\varepsilon$	c [$^{mg}/_{g}$]
(-) 18	Acetonitril	263	+0,08	0,535
		223	-2,39	
		214	-2,13	
		206	-2,92	
		196	+9,9	
(+) 19	iso-Octan	274	-0,26	0,451
		266	-0,24	
		234	+0,48	
		224	+0,82	
		203	+1,53	
		194	-11,9	
		185	+7,7	
	Acetonitril	273	-0,24	0,329
		266	-0,24	
		225	+0,87	
		204	+1,36	
		196	-12,6	
		185	+4,61	
(-) 20	iso-Octan	274	-0,24	0,264
		267	-0,24	
		205	-5,0	
		196	-18,5	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(-) 20	Acetonitril	274	-0,26	0,140
		267	-0,28	
		206	-1,71	
		197	-14,8	
(-) 21	iso-Octan	274	-0,30	0,255
		267	-0,30	
		260	-0,21	
		213	-2,21	
		197	-16,2	
		185	+2,54	
	Äthanol	274	-0,28	0,225
		266	-0,29	
		194	-13,8	
(-) 22	iso-Octan	274	-0,25	0,691
		266	-0,27	
		231	+0,04	
		195	-8,3	
		186	+4,26	
	Acetonitril	274	-0,24	0,317
		266	-0,24	
		231	+0,02	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(-) 22	Acetonitril	211	-0,84	0,317
		197	-9,3	
		185	+1,44	
(-) 23	Äthanol	274	-0,58	0,219
		267	-0,56	
		261	-0,38	
		196	-24,0	
		194	-23,7	
(+) 24	iso-Octan	274	-0,29	0,277
		266	-0,29	
		196	-8,9	
		185	+7,8	
	Acetonitril	273	-0,21	0,346
		266	-0,22	
		228	+0,04	
		197	-7,3	
		187	+5,6	
(-) 25	Äthanol	274	-0,17	0,727
		266	-0,19	
		214	-0,64	
		195	-5,2	

Tabelle 2 : CD - Werte Forts.

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max}[nm]	$\Delta\varepsilon$	c[$^{mg}/_{g}$]
(-) 26	iso-Octan	274	-0,32	0,371
		266	-0,32	
		230	+0,04	
		197	-12,6	
		186	+9,1	
	Acetonitril	273	-0,22	0,393
		267	-0,23	
		217	-1,34	
		197	-8,6	
		194	-8,4	
		186	+0,94	
(-) 27	Äthanol	200	-0,28	0,479

IX. Literaturverzeichnis

1. J.R. Platt, J. Chem. Phys., 17,484 (1949)
2. J.A. Schellman, J. Phys. Chem., 44,55 (1966)
3. K. Kuriyama, T. Iwata, M. Moriyama, K. Kotera, Y. Hamada, R. Mitsui und K. Takeda, J. Chem. Soc., B, 1967, 46
4. G.G. De Angelis und W.C. Wildman, Tetrahedron 25,5099 (1969)
5. G. Snatzke, G. Wollenberg, J. Hrbek jr., F. Santavý, K. Blaha, W. Klyne und R.J. Swan, Tetrahedron 25,5059 (1969)
6. E. Dornhege und G. Snatzke, Tetrahedron 26,3059 (1970)
7. G. Snatzke, J. Hrbek jr., L. Hruban, A. Horeau und F. Santavý, Tetrahedron 26,5013 (1970)
8. G. Snatzke und P.C. Ho, Tetrahedron 27,3645 (1971)
9. G. Snatzke in G. Snatzke (Herausgeber), Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Heyden & Son, London 1967, S. 208
10. A. Moscowitz, Tetrahedron 13,48 (1961)
11. G. Poppe, Dissertation, Universität Bonn (1973)
12. J.R. Platt, J. Chem. Phys., 19,263 (1951)
13. J. Petruska, J. Chem. Phys., 34,1120 (1961)
14. G. Snatzke, M. Kajtar und F. Werner-Zamojska in XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London 1971, Vol. 7, S. 117

15. G. Snatzke, M. Kajtar und F. Snatzke in F. Ciardelli und P. Salvadori (Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 148

16. H. Dorcal-Mathelier, Dissertation, Universität Bochum (1975)

17. P. Crabbé, Application de la dispersion rotatoire optique et du dichroisme circulaire optique en chimie organique, Gauthier-Villard, Paris 1968, S. 558

18. G. Haas, P.B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog und G. Snatzke, Helv. Chim. Acta, 54,491 (1971)

19. W. Klyne und P.M. Scopes in F. Ciardelli und P. Salvadori (Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 145

20. M. Tima, Diplomarbeit, Universität Bochum (1974)

21. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968, Bd. 1, S. 210

22. O.E. Weigang in F. Ciardelli und P. Salvadori (Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 55

23. M. Groß, Privatmitteilung

24. R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff und W.E. Kammer, J. Chem. Phys., 55,814 (1971)

25. M.G. Mason und O. Schnepp, J. Chem. Phys., 59, 1092 (1973)

26. A. Yogev, D. Amar und Y. Mazur, Chem. Comm., 1967,339

27. A.I. Scott und A.D. Wrixon, Tetrahedron 26,3695 (1970)

28. W. West in A. Weissberger (Herausgeber), Technique of Organic Chemistry, Vol. IX : Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publishers, New York 1968, S. 33

29. B.A. Chaudri, D.G. Goodwin, H.R. Hudson, L. Bartlett und P.M. Scopes, J. Chem. Soc., C, 1970,1329

30. E. Ruch, Acc. Chem. Res., 5,49 (1972)

31. J. Hollweg, Diplomarbeit, Universität Bonn (1973)

32. G. Abati und C. de Horatis, Gazz. Chim. Ital., 39,I,553 (1908)

33. H.M. Walborsky, L. Barash und T.C. Davis, Tetrahedron 19,2333 (1963)

34. W. Hückel und H. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges., 64,1888 (1931)

35. B. Bailey, R.D. Haworth und J. Mc Kenna, J. Chem. Soc., 1954,967

36. L.F. Fieser und S. Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc., 71,3938 (1949)

37. N.K. Wilson und J.B. Stothers, Stereochemical Aspects of CMR Spectroscopy in E.L. Eliel (Herausgeber) Topics in Stereochemistry, Wiley Interscience, New York 1974, Vol. 8, S. 26

38. H.B. Henbest, M. Smith und A. Thomas, J. Chem. Soc., 1958,3293

39. H. Wieland und M. Erlenbach, Ann. Chem., 453,83 (1927)

40. L.F. Fieser, Org. Syn. IV, 195 (1963)

41. W. Gaffield und W.G. Galetto, Tetrahedron 27,915 (1971)

42. I. Listowsky, G. Avigad und S. Englard,
J. Org. Chem., 35,1080 (1970)

43. R.D. Anand und M.K. Hargreaves, Chem. Comm., 1967,421

44. I. Listowsky, S. Englard und G. Avigad,
Biochemistry 8,1781 (1969)

45. J.C. Davis und K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 64,886(1960)

46. W. Klyne und N.D. Kirk in F.Ciardelli und P. Salvadori
(Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 88

47. G. Snatzke und F. Snatzke in F. Ciardelli und P. Salvadori (Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 109

48. DMS UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworths London, Verlag Chemie Weinheim 1971, Vol. V, Teil I

49. DMS UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworths London, Verlag Chemie Weinheim 1965, Vol. I,
Spektr. A 1/19

50. J.P. Jennings, W.P. Mose und P.M. Scopes,
J. Chem. Soc., C, 1967,1102

51. G. Snatzke, H. Ripperger, C. Horstmann und K. Schreiber,
Tetrahedron 22,3103 (1966)

52. G. Snatzke und M. Keller, Tetrahedron 29,4013 (1973)

53. G. Snatzke und F. Snatzke in F. Ciardelli und P. Salvadori (Herausgeber), Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, Heyden & Son, London 1973, S. 192

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 11.8.1949 als erstes von fünf Kindern des Abteilungsleiters Hugo Hollweg und seiner Ehefrau Lore Hollweg, geb. Schannath, in Bochum geboren.

Im April 1956 wurde ich in die Volksschule an der Natorpstraße in Bochum-Weitmar eingeschult. Diese besuchte ich nur drei Jahre, denn ich übersprang die zweite Klasse. Im April 1959 wechselte ich zur Theodor-Körner-Schule in Bochum-Dahlhausen. Dort bestand ich die Reifeprüfung im Juli 1967.

Aufgrund meines Interesses für die naturwissenschaftlichen Fächer begann ich im Wintersemester 1967/68 das Chemie-Studium an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Hier bestand ich im Wintersemester 1969/70 die Diplomchemikervorprüfung und legte im November 1972 den mündlichen Teil des Diplomchemikerhauptexamens ab. Von Dezember 1972 bis Mai 1973 fertigte ich meine Diplomarbeit zunächst in Bonn und dann an der Ruhr-Universität Bochum, hier anschließend von Juli 1973 bis September 1975 meine Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Günther Snatzke an.